

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1002 U.S. PRO  
09/934453  
08/22/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年 3月19日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-077664

出 願 人

Applicant(s): 三菱電機株式会社

2001年 4月20日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3032500

【書類名】 特許願

【整理番号】 526608JP02

【提出日】 平成13年 3月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/027

H01L 21/306

H01L 21/308

H01L 21/3065

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社  
社内

【氏名】 新谷 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会  
社内

【氏名】 津田 睦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会  
社内

【氏名】 滝 正和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会  
社内

【氏名】 大寺 廣樹

【特許出願人】

【識別番号】 000006013

【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064746

【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100091409

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 英彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100096781

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀井 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100096792

【弁理士】

【氏名又は名称】 森下 八郎

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-256772

【出願日】 平成12年 8月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9805688

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法およびそれに用いられるウェハ処理装置並びに半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板上に形成された、所定のエッチング特性を有する第 1 の部分および前記所定のエッチング特性とは異なるエッチング特性を有する第 2 の部分とに対して、エッチングのためのガスをを用い容器内にて所定の処理を施すウェハ処理工程を含む半導体装置の製造方法であって、

前記ウェハ処理工程は、前記容器内に前記エッチングのためのガスを導入するエッチングガス供給工程を備え、

前記容器内に前記エッチングのためのガスを導入してから前記第 1 の部分のエッチングが開始されるまでの時間を第 1 開始時間とし、前記容器内に前記エッチングのためのガスを導入してから前記第 2 の部分のエッチングが開始されるまでの時間を前記第 1 開始時間よりも長い第 2 開始時間とすると、

前記エッチングガス供給工程が行われる時間は、前記第 1 開始時間よりも長く前記第 2 開始時間よりも短い、半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記第 1 開始時間と前記第 2 開始時間との時間差は略 5 秒以下である、請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 前記半導体基板上に絶縁膜を形成する工程と、  
前記絶縁膜上に導電領域を形成する工程と  
を備え、

前記絶縁膜を形成する工程はゲート絶縁膜を形成する工程を含み、

前記導電領域を形成する工程は前記ゲート絶縁膜上にゲート電極部を形成する工程を含み、

前記第 1 の部分は、前記ゲート電極部を形成する際に生成され、前記ゲート絶縁膜の表面および前記ゲート電極部の表面を覆う反応生成物を含み、

前記第 2 の部分は前記ゲート絶縁膜を含み、

前記エッチングのためのガスはフッ酸ガスを含む、請求項 1 または 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 前記ウェハ処理工程は、前記エッチングガス供給工程の前に、前記第 1 開始時間をさらに短くするための反応促進ガスを前記反応室内に導入する添加ガス供給工程を備えた、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記ウェハ処理工程では、前記添加ガス供給工程と前記エッチングガス供給工程とは交互に実行される、請求項 4 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記ウェハ処理工程では、前記添加ガス供給工程は前記エッチングガス供給工程が開始された後も引き続き実行される、請求項 4 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記ウェハ処理工程は前記容器内の排気を行う排気工程を備え、

前記排気工程は、少なくとも前記エッチングガス供給工程が行われている間は実行されない、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって製造された半導体装置。

【請求項 9】 ウェハ上に形成された、所定のエッチング特性を有する第 1 の部分および前記所定のエッチング特性とは異なるエッチング特性を有する第 2 の部分とに対して、エッチングのためのガスを用いて所定の処理を施すためのウェハ処理装置であって、

前記ウェハを収容する容器と、

前記容器内に、前記エッチングのためのガスを供給するエッチングガス供給部と、

前記エッチングガス供給部から前記容器への前記エッチングのためのガスの供給を制御する制御部とを備え、

前記制御部は、

前記容器内に前記エッチングのためのガスを導入してから前記第 1 の部分のエッチングが開始されるまでの時間を第 1 開始時間とし、前記容器内に前記エッチ

ングのためのガスを導入してから前記第 2 の部分のエッチングが開始されるまでの時間を前記第 1 開始時間よりも長い第 2 開始時間とすると、前記第 1 開始時間よりも長く前記第 2 開始時間よりも短い時間だけ前記エッチングガス供給部から前記容器へ前記エッチングのためのガスの供給を実行する機能を備えた、ウェハ処理装置。

【請求項 1 0】 前記第 1 開始時間と前記第 2 開始時間との時間差は略 5 秒以下である、請求項 9 記載のウェハ処理装置。

【請求項 1 1】 前記第 1 開始時間を短くするための反応促進ガスを前記容器内に供給する添加ガス供給部を備え、

前記制御部は、前記エッチングのためのガスを供給する前に、前記添加ガス供給部から前記容器内へ前記反応促進ガスの供給を実行する機能を含む、請求項 9 または 1 0 に記載のウェハ処理装置。

【請求項 1 2】 前記制御部は、前記エッチングのためのガスの供給と前記反応促進ガスの供給とを交互に実行する機能を含む、請求項 1 1 記載のウェハ処理装置。

【請求項 1 3】 前記制御部は、前記エッチングのためのガスの供給を実行している間も前記反応促進ガスの供給を実行する機能を含む、請求項 1 1 記載のウェハ処理装置。

【請求項 1 4】 前記容器内を排気する排気部を備え、

前記制御部は、少なくとも前記エッチングガスの供給が実行されている間は前記排気部を動作させない機能を含む、請求項 9 ～ 1 3 のいずれかに記載のウェハ処理装置。

【請求項 1 5】 半導体基板上にゲート絶縁膜を介し、かつ、マスクを用いてエッチングしてパターニングされたゲート電極を形成した後に、前記エッチングにて生成された反応生成物をフッ酸ガスにて除去することを特徴とする、ゲート電極形成後の洗浄方法。

【請求項 1 6】 前記ゲート電極は少なくともシリコンを含む膜からなる、請求項 1 5 記載のゲート電極形成後の洗浄方法。

【請求項 1 7】 前記フッ酸ガスにて前記反応生成物を除去する時間を、前

記フッ酸ガスにより前記反応生成物に削れが発生する時刻と、前記ゲート絶縁膜に削れが発生する時刻との反応時間差内にて行うことを特徴とする、請求項 1 5 または 1 6 に記載のゲート電極形成後の洗浄方法。

【請求項 1 8】 前記反応時間差を繰返して設定することにより、前記反応生成物を前記フッ酸ガスにて除去することを特徴とする、請求項 1 7 記載のゲート電極形成後の洗浄方法。

【請求項 1 9】 ゲート電極形成後の前記半導体基板を容器内に載置し、前記反応時間差の繰返しは、前記容器内を真空にする工程と前記フッ酸ガスを充填する工程とを繰返すことで行われることを特徴とする、請求項 1 8 記載のゲート電極形成後の洗浄方法。

【請求項 2 0】 前記フッ酸ガスによる前記反応生成物の除去の際の設定温度を 4 0℃よりも低い温度に設定することを特徴とする、請求項 1 5～1 9 のいずれかに記載のゲート電極形成後の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造方法およびそれに用いられるウェハ処理装置並びに半導体装置、そしてゲート電極形成後の洗浄方法に関し、高いエッチング選択性の得られる半導体装置の製造方法およびゲート電極形成後の洗浄方法と、その製造方法または洗浄方法に用いられるウェハ処理装置と、そのような製造方法によって得られる半導体装置に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体デバイスのうち、特に論理回路やシステム L S I に用いられているトランジスタには高性能化が要求されている。この要求を満たすために、トランジスタにおけるゲート絶縁膜の膜厚は 3 n m 以下に設定されている。さらに近年では、ゲート絶縁膜の膜厚を 2 n m よりも薄くするための開発が行われている。

【0 0 0 3】

トランジスタのゲート電極を形成する際のエッチングにおいては、ゲート絶縁



膜に対して高い選択性を有する条件により実質的にゲート電極となる導電層がエッチングされるようにして、薄いゲート絶縁膜がエッチングされるのを防止している。

#### 【0004】

ところで、このゲート電極を形成する際のエッチングにおいては、エッチングの際に発生する反応生成物が、ゲート電極の側壁部の表面やゲート電極をパターンニングするためのマスク材の表面に付着する。SEM観察によれば、このような反応生成物は表面にほぼコンフォーマルに付着していることがわかっている。半導体デバイスの信頼性を確保するためには、ゲート電極の表面に付着したこのような反応生成物を除去する必要がある。

#### 【0005】

このような反応生成物を除去するために、従来、薬液を用いたウェット洗浄が行われていた。以下、このウェット洗浄を含む半導体装置の製造方法の一例について説明する。

#### 【0006】

まず、半導体基板上にゲート絶縁膜となる絶縁膜を形成する。その絶縁膜上に、ゲート電極となるポリシリコン膜を形成する。そのポリシリコン膜上にゲート電極を形成する際のマスク材となるシリコン酸化膜を形成する。そのシリコン膜に所定のエッチングを施すことでマスク材を形成する。

#### 【0007】

そのマスク材をマスクとして、たとえば $\text{Cl}_2$ および $\text{O}_2$ を含む混合ガスまたは $\text{HBr}$ 、 $\text{Cl}_2$ および $\text{O}_2$ を含む混合ガスをプラズマ化させた雰囲気内で、ポリシリコン膜にエッチングを施すことでゲート電極のパターンニングを行う。このパターンニングの際に、ゲート電極の側壁表面やマスク材の表面に反応生成物が付着する。ゲート電極を形成した後、ゲート電極に付着した反応生成物をウェット洗浄により除去する。

#### 【0008】

特に、 $\text{Cl}_2$ および $\text{O}_2$ を含む混合ガスまたは $\text{HBr}$ 、 $\text{Cl}_2$ および $\text{O}_2$ を含む混合ガスをプラズマ化させてエッチングを行った場合、反応生成物は $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$

あるいは $\text{SiO}_x\text{Br}_y$ などであり、主要な成分はシリコン酸化物であることが知られている。

【0009】

このことから、反応生成物は、たとえば希フッ酸（DHF）やアンモニア過水（ $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  : APM）などの洗浄液に半導体基板を浸漬することによって除去される。このようにして反応生成物が除去されて、ゲート電極が形成される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の半導体装置の製造方法では以下に示すような問題があった。

【0011】

上述したように、ゲート電極を形成する際にゲート電極の側壁の表面等に付着する反応生成物は、 $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$ あるいは $\text{SiO}_x\text{Br}_y$ などのシリコン酸化物を主成分とするものである。一方、ゲート絶縁膜もシリコン基板を酸化することによって得られるシリコン酸化物からなる。

【0012】

このため、希フッ酸（DHF）やアンモニア過水（APM）などの洗浄液によって反応生成物を除去しようとする、ゲート絶縁膜にもエッチングが施されることになる。

【0013】

そのため、たとえば図27の枠105に示すように、シリコン基板101とゲート電極103との間に位置するゲート絶縁膜102の部分がエッチングされてゲート電極103の角部分が露出することがあった。

【0014】

このため、この露出したゲート電極103の角部分から電流がリークしてトランジスタの電気的特性が劣化し、半導体デバイスの信頼性が低下するという問題があった。

【0015】

また、たとえば図 2 8 に示すように、ゲート電極がポリシリコン膜 1 0 3 a およびタングステンシリサイド膜 1 0 3 b からなるポリサイド構造のゲート電極 1 0 3 の場合には、アンモニア過水 (A P M) を用いて反応生成物を除去しようとすると、ゲート絶縁膜 1 0 2 (枠 1 0 5 の部分) に加えて、タングステンシリサイド膜 1 0 3 b の側壁部分もエッチング (サイドエッチング) されることがあった。

#### 【 0 0 1 6 】

この場合には、ゲート電極 1 0 3 を層間絶縁膜にて覆う際にエッチングされた部分が埋め込まれずにボイドとなるおそれが高く、半導体デバイスの信頼性を低下させる要因の一つとなっていた。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、1 つの目的は、エッチングにおいて高い選択性の得られる半導体装置の製造方法を提供することである。他の目的は、そのような半導体装置の製造方法に用いられるウェハ処理装置を提供することである。さらに他の目的は、そのような半導体装置の製造方法によって得られる半導体装置を提供することである。

#### 【 0 0 1 8 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の一つの局面における半導体装置の製造方法は、半導体基板上に形成された、所定のエッチング特性を有する第 1 の部分および所定のエッチング特性とは異なるエッチング特性を有する第 2 の部分とに対して、エッチングのためのガスを用いて容器内にて所定の処理を施すウェハ処理工程を含む半導体装置の製造方法である。そのウェハ処理工程は、容器内にエッチングのためのガスを導入するエッチングガス供給工程を備えている。容器内にエッチングのためのガスを導入してから第 1 の部分のエッチングが開始されるまでの時間を第 1 開始時間とし、容器内にエッチングのためのガスを導入してから第 2 の部分のエッチングが開始されるまでの時間を第 1 開始時間よりも長い第 2 開始時間とすると、エッチングガス供給工程が行われる時間は、第 1 開始時間よりも長く第 2 開始時間よりも短い。

## 【 0 0 1 9 】

この製造方法によれば、エッチングガス供給工程が行われる時間が第 1 開始時間よりも長く第 2 開始時間よりも短いことで、第 2 の部分のエッチングが始まる前に第 1 の部分だけがエッチングされる。その結果、第 2 の部分を実質的にエッチングすることなく第 1 の部分を選択的にエッチングすることができる。

## 【 0 0 2 0 】

より具体的に、第 1 開始時間と第 2 開始時間との時間差は略 5 秒以下であることが好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

この場合には、後述するように、たとえばゲート絶縁膜をエッチングすることなく反応生成物のみを選択的に効率よく除去することができる。

## 【 0 0 2 2 】

好ましくは、半導体基板上に絶縁膜を形成する工程と、絶縁膜上に導電領域を形成する工程とを備え、絶縁膜を形成する工程はゲート絶縁膜を形成する工程を含み、導電領域を形成する工程はゲート絶縁膜上にゲート電極部を形成する工程を含み、第 1 の部分は、ゲート電極部を形成する際に生成され、ゲート絶縁膜の表面およびゲート電極部の表面を覆う反応生成物を含み、第 2 の部分はゲート絶縁膜を含み、エッチングのためのガスはフッ酸ガスを含んでいる。

## 【 0 0 2 3 】

この場合には、ゲート電極部を形成する際に付着した反応生成物を除去する際に、ゲート絶縁膜に実質的にエッチングを施すことなく反応生成物に選択的にエッチングを施すことができ、反応生成物を選択的に除去することができる。

## 【 0 0 2 4 】

また好ましくは、ウェハ処理工程は、エッチングガス供給工程の前に、第 1 開始時間をさらに短くするための反応促進ガスを容器内に導入する添加ガス供給工程を備えている。

## 【 0 0 2 5 】

この場合には、反応促進ガスにより第 1 開始時間が短縮されることで、第 1 の部分にエッチングが施される時間が長くなることになる。その結果、ウェハ処理

工程の処理時間を短縮することができる。

【 0 0 2 6 】

さらに好ましくは、ウェハ処理工程では、添加ガス供給工程とエッチングガス供給工程とは交互に実行される。

【 0 0 2 7 】

このように、添加ガス供給工程とエッチングガス供給工程とが交互に実行されることで、第 2 の部分を残して第 1 の部分を選択的に確実に除去することができる。

【 0 0 2 8 】

好ましくは、ウェハ処理工程では、添加ガス供給工程はエッチングガス供給工程が開始された後も引き続き実行される。

【 0 0 2 9 】

この場合には、エッチングガス供給工程におけるエッチング速度を向上することができて、ウェハ処理工程の処理時間の短縮を図ることができる。

【 0 0 3 0 】

また好ましくは、ウェハ処理工程は容器内の排気を行う排気工程を備え、排気工程は、少なくともエッチングガス供給工程が行われている間は実行されない。

【 0 0 3 1 】

この場合には、常時排気工程が実行されている場合と比べると、エッチングガス供給工程では容器内の圧力がより高くなって、第 1 の部分に効果的にエッチングを施すことができる。

【 0 0 3 2 】

本発明の他の局面における半導体装置は、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって製造された半導体装置である。

【 0 0 3 3 】

この半導体装置によれば、第 1 の部分が第 2 の部分に対して選択にエッチングされることで、たとえばゲート電極を形成する際に付着した反応生成物を、ゲート絶縁膜を実質的にエッチングすることなく除去することができて、半導体装置の電気的特性の劣化を防止することができる。

## 【 0 0 3 4 】

本発明のさらに他の局面におけるウェハ処理装置は、ウェハ上に形成された、所定のエッチング特性を有する第1の部分およびその所定のエッチング特性とは異なるエッチング特性を有する第2の部分とに対して、エッチングのためのガスを用いて所定の処理を施すためのウェハ処理装置であって、容器とエッチングガス供給部と制御部とを備えている。容器はウェハを収容する。エッチングガス供給部は、容器内にエッチングのためのガスを供給する。制御部は、エッチングガス供給部から容器へのエッチングのためのガスの供給を制御する。その制御部は、容器内にエッチングのためのガスを導入してから第1の部分のエッチングが開始されるまでの時間を第1開始時間とし、容器内にエッチングのためのガスを導入してから第2の部分のエッチングが開始されるまでの時間を第1開始時間よりも長い第2開始時間とすると、第1開始時間よりも長く第2開始時間よりも短い時間だけエッチングガス供給部から容器へエッチングのためのガスの供給を実行する機能を備えている。

## 【 0 0 3 5 】

このウェハ処理装置によれば、第2の部分のエッチングが始まる前に第1の部分だけがエッチングされて、第2の部分に実質的にエッチングを施すことなく第1の部分に選択的にエッチングを施すことができる。これにより、たとえば半導体装置のゲート電極を形成する際に付着した反応生成物をエッチングにより除去する際に、ゲート絶縁膜が実質的にエッチングされることなく反応生成物だけを選択的に除去することができて、半導体装置の電気的特性の劣化を防止することができる。

## 【 0 0 3 6 】

特に、このウェハ処理装置では第1開始時間と第2開始時間との時間差が略5秒以下である場合に、第1の部分に選択的に確実にエッチングを施すことができる。

## 【 0 0 3 7 】

好ましくは、第1開始時間を短くするための反応促進ガスを容器内に供給する添加ガス供給部を備え、制御部は、エッチングのためのガスを供給する前に、添

加ガス供給部から容器内へ反応促進ガスの供給を実行する機能を含んでいる。

【 0 0 3 8 】

この場合には、反応促進ガスにより第 1 開始時間が短縮されることで、第 1 の部分にエッチングが施される時間がより長くなる。その結果、処理のための時間が短縮されてウェハ処理装置のスループットを向上することができる。

【 0 0 3 9 】

また好ましくは、制御部は、エッチングのためのガスの供給と反応促進ガスの供給とを交互に実行する機能を含んでいる。

【 0 0 4 0 】

この場合には、エッチングのためのガスの供給と反応促進ガスの供給とが交互に実行されることで、第 1 の部分にエッチングが繰返して施されて第 2 の部分を残して第 1 の部分を選択的に確実に除去することができる。

【 0 0 4 1 】

さらに好ましくは、制御部は、エッチングのためのガスの供給を実行している間も反応促進ガスの供給を実行する機能を含んでいる。

【 0 0 4 2 】

この場合には、エッチングのためのガスが供給されている間に反応促進ガスが供給されることで、第 1 の部分にエッチングを施す際のエッチング速度を向上することができる。これにより、処理のための時間が短縮されてウェハ処理装置のスループットを向上することができる。

【 0 0 4 3 】

好ましくは、容器内を排気する排気部を備え、制御部は、少なくともエッチングガスの供給が実行されている間は排気部を動作させない機能を含んでいる。

【 0 0 4 4 】

この場合には、常時排気が行われている場合と比べると、エッチングガスの供給が実行されている間の容器内の圧力がより高くなって、第 1 の部分に効果的にエッチングを施すことができる。

【 0 0 4 5 】

本発明のさらに他の局面におけるゲート電極形成後の洗浄方法は、半導体基板

上にゲート絶縁膜を介し、かつ、マスクを用いてエッチングしてパターンニングされたゲート電極を形成した後に、エッチングにて生成された反応生成物をフッ酸ガスにて除去することを特徴とする。

## 【 0 0 4 6 】

このゲート電極形成後の洗浄方法によれば、ゲート絶縁膜を削ることなく反応生成物を除去することができる。

## 【 0 0 4 7 】

好ましくは、ゲート電極は少なくともシリコンを含む膜からなる。

この場合には、シリコンを含む膜からなるゲート電極を形成する際に発生する反応生成物の主成分はシリコン酸化物となり、フッ酸ガスにより反応生成物を除去する際にゲート絶縁膜を除去することなく確実に反応生成物を除去することができる。

## 【 0 0 4 8 】

また好ましくは、フッ酸ガスにて反応生成物を除去する時間を、フッ酸ガスにより反応生成物に削れが発生する時刻と、ゲート絶縁膜に削れが発生する時刻との反応時間差内にて行うことを特徴とする。

## 【 0 0 4 9 】

この場合には、ゲート絶縁膜に削れが発生することなく反応生成物のみを除去することができる。

## 【 0 0 5 0 】

さらに好ましくは、反応時間差を繰返して設定することにより、反応生成物をフッ酸ガスにて除去することを特徴とする。

## 【 0 0 5 1 】

この場合には、反応生成物のみを確実に除去することができ、具体的には、ゲート電極形成後の半導体基板を容器内に載置し、反応時間差の繰返しは、容器内を真空にする工程とフッ酸ガスを充填する工程とを繰返すことで行われる。

## 【 0 0 5 2 】

好ましくは、フッ酸ガスによる反応生成物の除去の際の設定温度を40℃よりも低い温度に設定することを特徴とする。



## 【 0 0 5 3 】

この場合には、反応時間差が短くなることが抑制されて、反応生成物のみを比較的容易に除去することができる。なお、この設定温度の下限は室温程度が好ましい。

## 【 0 0 5 4 】

## 【発明の実施の形態】

## 実施の形態 1

本発明の実施の形態 1 に係るウェハ処理装置とそれを用いた半導体装置の製造方法について説明する。図 1 に示すように、ウェハ処理装置は、ウェハ 2 を収容してウェハ 2 に所定の処理を施すための容器 1 を有している。その容器 1 内にはウェハ 2 を保持するためのステージ 3 が設けられている。また、容器 1 には、フッ酸ガス供給管 5 と真空排気管 4 が接続されている。フッ酸ガス供給管 5 によってフッ酸ガスが容器 1 内に供給される。真空排気管 4 により容器 1 内が排気される。さらに、ウェハ処理装置はフッ酸ガスの供給を制御する制御部 11 を有している。

## 【 0 0 5 5 】

次に、上述したウェハ処理装置を用いた半導体装置の製造方法の一例について説明する。まず、図 2 に示すように、たとえば熱酸化法によりシリコン基板 1 上にゲート絶縁膜（ $\sim 2 \text{ nm}$ ）となるシリコン酸化膜 22 を形成する。そのシリコン酸化膜 22 上に、たとえば CVD 法によりゲート電極（ $\sim 200 \text{ nm}$ ）となるポリシリコン膜 23 を形成する。そのポリシリコン膜 23 上に、たとえば CVD 法によりマスク材（ $\sim 50 \text{ nm}$ ）となるシリコン酸化膜 24 を形成する。

## 【 0 0 5 6 】

次に、図 3 に示すように、シリコン酸化膜 24 上にマスク材を形成するためのレジストパターン 25 を形成する。次に、図 4 に示すように、レジストパターン 25 をマスクとしてシリコン酸化膜 24 にエッチングを施すことにより、ゲート電極をパターニングするための酸化膜マスク 24a を形成する。その後、レジストパターン 25 を除去する。

## 【 0 0 5 7 】

次に、図5に示すように、酸化膜マスク24aをマスクとして、たとえば $\text{Cl}_2$ および $\text{O}_2$ を含む混合ガスまたは $\text{HBr}$ 、 $\text{Cl}_2$ および $\text{O}_2$ を含む混合ガスをプラズマ化させた雰囲気内でポリシリコン膜23にエッチングを施すことにより、ゲート電極23aを形成する。このエッチングの際に、ゲート電極23aの側壁表面や酸化膜マスク24aの表面等には反応生成物26が付着する。

## 【0058】

次に、付着した反応生成物26をウェハ処理装置により除去する。まず、図1に示すように、ウェハ2としてこのシリコン基板21をステージ3に載置する。次に、真空排気管4により容器1内を排気して所定の真空状態とする。その後、制御部11によりフッ酸ガス供給管5からフッ酸ガスを容器1内に供給させて、フッ酸ガスをウェハ2に接触させる。

## 【0059】

後述するように、フッ酸ガスがウェハ2に接触することで、フッ酸ガスと反応生成物26とが反応して反応生成物26がエッチングされることになり、反応生成物26がゲート電極23aの側壁表面等から除去される。このようにして、図6に示すように、反応生成物26が除去されたゲート電極23aが形成される。

## 【0060】

上述した半導体装置の製造方法では、ゲート電極23a等の表面に付着した反応生成物26はウェハ処理装置によって除去（洗浄）される。この除去について詳しく説明する。まず、図7に示すように、容器1内にフッ酸ガスを供給してから反応生成物26のエッチング（グラフA）が始まるまでの時間 $t_1$ と、ゲート絶縁膜となるシリコン酸化膜22のエッチング（グラフB）が始まるまでの時間 $t_2$ とには時間差 $T$ （ $t_2 - t_1$ ）がある。すなわち、反応生成物26の方がより早くエッチングが始まる。

## 【0061】

このような時間差 $T$ が生じる原因として以下のようなことが考えられる。前述したように、 $\text{Cl}_2$ および $\text{O}_2$ を含む混合ガスまたは $\text{HBr}$ 、 $\text{Cl}_2$ および $\text{O}_2$ を含む混合ガスをプラズマ化させてゲート電極23aを形成するためのエッチングを行った場合、反応生成物26は $\text{SiO}_x\text{Cl}_y$ あるいは $\text{SiO}_x\text{Br}_y$ などであり、

シリコン酸化物が主要な成分であることが知られている。

【0062】

シリコン酸化物からなる反応生成物 2 6 とフッ酸ガスとが反応すると水 ( $H_2O$ ) が発生する。この反応が進んで発生する水の量がある量を超えると、エッチング (削れ) の速度が急激に増加する。反応生成物 2 6 とシリコン酸化膜 2 2 とでは、反応生成物 2 6 の方がシリコン酸化膜 2 2 よりも、この反応が速く進む。

【0063】

そのため、フッ酸ガスと反応生成物 2 6 との反応により発生する水の量がある量にまで達する時間  $t_1$  の方が、フッ酸ガスとシリコン酸化膜 2 2 との反応により発生する水の量がある量に達するまでの時間  $t_2$  よりも短くなる。その結果、反応生成物 2 6 の方がシリコン酸化膜 2 2 よりもエッチングが早く始まると考えられる。

【0064】

したがって、図 7 に示すように、容器 1 内にフッ酸ガスを供給する時間  $t$  を、反応生成物 2 6 のエッチングが始まるまでの時間  $t_1$  よりも長く、ゲート絶縁膜となるシリコン酸化膜 2 2 のエッチングが始まるまでの時間  $t_2$  よりも短く設定することで、シリコン酸化膜 2 2 を実質的にエッチングすることなく、反応生成物 2 6 だけを選択的にエッチングすることができる。

【0065】

これにより、反応生成物 2 6 には実質的に時間  $t$  と時間  $t_1$  との差に相当する時間だけエッチングが施されることとなる。そして、フッ酸ガスを供給する時間  $t$  を時間  $t_2$  にまで延ばすことで、反応生成物 2 6 には時間  $t_1$  と時間  $t_2$  との最大時間差  $T$  に相当する時間だけエッチングが施されることになる。

【0066】

このとき、シリコン酸化膜 2 2 にはエッチングは施されないので、シリコン基板 2 1 にダメージが与えられることもない。なお、時間  $t_1$  および時間  $t_2$  は、あらかじめ実験により求めておくことが望ましい。

【0067】

さらに、フッ酸ガスと反応生成物等との反応においては温度の依存性があるこ

とがわかり、容器 1 内の温度を 4 0℃以上に設定した状態で行うと、時間差 T が短くなることが判明し実用的ではないことがわかった。

## 【0068】

したがって、シリコン酸化膜 2 2 に対して十分な選択性をもって反応生成物 2 6 をエッチングするには、容器 1 内の温度を室温以上 4 0℃未満に設定することが望ましいことが判明した。

## 【0069】

なお、上述した半導体装置の製造方法では、ゲート電極としてポリシリコン膜からなるゲート電極を例に挙げて説明した。この他、ゲート電極として、たとえばポリシリコン膜と金属シリサイド膜等からなるポリサイド構造のゲート電極の場合であっても、反応生成物を除去する際にフッ酸ガスと金属シリサイド膜等との反応はほとんど進行せず、ゲート電極の側面がエッチング（サイドエッチング）されるようなこともないことがわかった。

## 【0070】

これにより、ゲート電極を層間絶縁膜にて覆う際にボイドが生じるおそれもなくなり、半導体デバイスの信頼性が向上する。

## 【0071】

## 実施の形態 2

実施の形態 2 に係る半導体装置の製造方法について説明する。実施の形態 1 において説明した時間差 T に相当する時間分だけの反応生成物のエッチングによっては、反応生成物 2 6 を完全に除去することことが困難な場合がある。そのような場合、図 8 に示すように、フッ酸ガスの導入と排気とを繰り返すことで反応生成物 2 6 をほぼ完全に除去することができる。これについて説明する。

## 【0072】

実施の形態 1 において説明した図 5 に示す工程において、まず、図 8 に示すように、反応生成物 2 6 のエッチングが始まるまでの時間よりも長く、シリコン酸化膜 2 2 のエッチングが始まるまでの時間よりも短い時間  $t$  だけ容器 1 内にフッ酸ガスを導入（1 回目）する。フッ酸ガスの導入により、容器 1 内のフッ酸ガスの圧力が上昇する。これにより、シリコン酸化膜 2 2 を実質的にエッチングする

ことなく、反応生成物 26 だけが選択的にエッチングされる。その後、フッ酸ガスの供給を止める。

【0073】

次に、図 8 に示すように、真空排気管 4 を通して容器 1 内を排気して、容器 1 内およびウェハ 2 の表面を清浄にする。容器内を排気することによりフッ酸ガスの圧力は下がる。また、フッ酸ガスと反応生成物とが反応することで生じた水が除去される。次に、再びフッ酸ガスを上記所定時間  $t$  だけ容器 1 内に導入（2 回目）する。これにより、1 回目のフッ酸ガスによるエッチングの場合と同様にし、残存する反応生成物 26 が選択的に除去される。

【0074】

以下、この操作（ステップ）を適当な回数だけ繰返すことで、シリコン酸化膜 22 を実質的にエッチングすることなくゲート電極 23a の表面に付着した反応生成物 26 をほぼ完全に除去することができる。

【0075】

なお、この実施の形態では、フッ酸ガスを導入する時間の上限として、シリコン酸化膜 22 のエッチングが始まるまでの時間  $t_2$  とした。しかしながら、シリコン酸化膜が多少エッチングされた状態でも、ゲート電極下端の角部が露出されずリーク電流が低減できるような場合、または、ゲート電極の側面がエッチングされないような場合には、そのような時間を上限とすることが可能であり、反応生成物 26 のより効率的なエッチングが可能になる。

【0076】

実施の形態 3

実施の形態 1 において説明したように、ウェハ処理装置では、フッ酸ガスを供給する時間として、反応生成物 26 のエッチングが始まるまでの時間  $t_1$  よりも長く、シリコン酸化膜 22 のエッチングが始まるまでの時間よりも短い時間  $t_2$  とした。

【0077】

しかしながら、反応生成物とゲート絶縁膜との組合せ条件如何によっては、この時間差  $T(t_2 - t_1)$  が略 5 秒以下しかない場合がある。そのため、フッ酸

ガスの導入のオン・オフ動作や排気のオン・オフ動作をより高速で行う必要がある。

【0078】

実施の形態3では、そのような反応時間差Tが比較的短い略5秒以下の場合に、フッ酸ガスの供給と排気の繰返し動作をより正確に行って選択的に確実にエッチングを施すことのできるウェハ処理装置と、それを用いた半導体装置の製造方法について説明する。

【0079】

図9に示すように、このウェハ処理装置では、HF供給管5にパルスバルブ6が設けられている。そして、特に、制御部11はこのパルスバルブ6の開閉を制御する。なお、これ以外の構成については、実施の形態1において説明した図1に示すウェハ処理装置と同様なので、同一部材には同一符号を付しその説明を省略する。

【0080】

パルスバルブ6と制御部11により、フッ酸ガスを数百マイクロ秒から数百ミリ秒程度の極めて短い時間だけ容器1内に供給することができる。

【0081】

次に、このウェハ処理装置を用いた半導体装置の製造方法について説明する。図10に示す工程までは、実施の形態1において説明した図2～図5に示す工程と同様である。その後、反応生成物26が付着したウェハをウェハ処理装置のステージに載置する。

【0082】

次に、真空排気管4を開けて容器1内を排気し、所定の真空状態とする。その後、図11に示すように、反応生成物26のエッチングが始まるまでの時間 $t_1$ よりも長く、シリコン酸化膜22のエッチングが始まるまでの時間 $t_2$ よりも短い時間 $t$ だけパルスバルブ6を開けて容器1内にフッ酸ガスを供給（1回目）する。フッ酸ガスの供給により、容器1内のフッ酸ガスの圧力が上昇する。

【0083】

所定時間のフッ酸ガスの供給により、シリコン酸化膜22を実質的にエッチン

グすることなく反応生成物 2 6 だけが選択的にエッチングされる。フッ酸ガスと反応生成物とが反応することで生じた水は、真空排気管 4 を通して容器 1 の外へ排気される。

【 0 0 8 4 】

次に、再びパルスバルブ 6 を所定時間  $t$  だけ開けて容器 1 内にフッ酸ガスを供給（2 回目）する。これにより、1 回目のフッ酸ガスによるエッチングの場合と同様にして、残存する反応生成物 2 6 が選択的に除去される。

【 0 0 8 5 】

以下、制御部 1 1 によりパルスバルブ 6 の開閉を制御し、この操作（ステップ）を適当な回数だけ繰返すことで、シリコン酸化膜 2 2 を実質的にエッチングすることなくゲート電極 2 3 a の表面に付着した反応生成物 2 6 がほぼ完全に除去される。

【 0 0 8 6 】

制御部 1 1 によるパルスバルブ 6 の開閉により、フッ酸ガスの供給が比較的短い時間であっても正確に容器 1 内に供給することが可能になる。たとえば、このようなパルスバルブ 6 を設けていないウェハ処理装置を用いて、フッ酸ガスを供給する時間を 5 秒程度、フッ酸ガスの供給を止めている時間を 6 0 秒程度として処理を行った場合、ゲート絶縁膜となるシリコン酸化膜 2 2 が 1 n m 程度エッチングされていたのに対して、本ウェハ処理装置を用いて、フッ酸ガスを供給する時間を 1 0 0 ミリ秒程度、フッ酸ガスの供給を止めている時間を 9 0 0 ミリ秒程度として処理を行った場合、ゲート絶縁膜となるシリコン酸化膜 2 2 はほとんどエッチングされていないことが実験により確認された。

【 0 0 8 7 】

なお、この場合の試料としては、反応生成物とゲート絶縁膜となるシリコン酸化膜との時間差  $T(t_2 - t_1)$  が 1 秒程度のものを用いたが、このウェハ処理装置は、反応時間差  $T$  が略 5 秒以下の場合に特に効果（エッチング選択性）を発揮することがわかった。

【 0 0 8 8 】

また、このウェハ処理装置では、フッ酸ガスの供給のオン・オフをパルスバル

ブ 6 により行う場合について説明したが、フッ酸ガス供給管 5 中のコンダクタンスを高速に変化させることのできる流量調整器などを用いてもよい。この場合には、流量調整器の閉状態で流れるフッ酸ガスの流量をシリコン酸化膜がエッチングされない程度にまで下げること、反応生成物 2 6 を選択的にエッチング除去することができる。

#### 【 0 0 8 9 】

##### 実施の形態 4

実施の形態 4 では、フッ酸ガスと反応生成物との反応を促進させるためのガスを容器内に供給するための添加ガス供給管を備えたウェハ処理装置と、それを用いた半導体装置の製造方法について説明する。

#### 【 0 0 9 0 】

図 1 2 に示すように、このウェハ処理装置では、容器 1 に添加ガス供給管 7 が接続され、その添加ガス供給管 7 にはパルスバルブ 8 が設けられている。そして、制御部 1 1 は、パルスバルブ 6 に加えてパルスバルブ 8 の開閉を制御する。なお、これ以外の構成については、実施の形態 3 において説明した図 9 に示すウェハ処理装置と同様なので、同一部材には同一符号を付しその説明を省略する。

#### 【 0 0 9 1 】

パルスバルブ 8 の開閉により、添加ガスを数百マイクロ秒から数百ミリ秒程度の極めて短い時間だけ容器 1 内に供給することができる。

#### 【 0 0 9 2 】

次に、このウェハ処理装置を用いた半導体装置の製造方法について説明する。実施の形態 1 において説明した図 2 ～図 5 に示す工程の後、反応生成物 2 6 が付着したウェハをウェハ処理装置のステージ 3 に載置する。このウェハ処理装置では、容器 1 にフッ酸ガスを供給する前にたとえば水蒸気などの添加ガスを導入する。

#### 【 0 0 9 3 】

まず、真空排気管 4 を開けて容器 1 内を排気し、所定の真空状態とする。その後、図 1 3 に示すように、添加ガス供給管 7 に設けられたパルスバルブ 8 を開けて、水蒸気 ( $H_2O$ ) を容器 1 内に所定の時間だけ供給する。容器 1 内に供給さ



れた水蒸気は、図 1 4 に示すように、反応生成物 2 6 の表面に吸着する。

【0094】

次に、図 1 3 に示すように、反応生成物 2 6 のエッチングが始まるまでの時間  $t_1$  よりも長く、シリコン酸化膜 2 2 のエッチングが始まるまでの時間  $t_2$  よりも短い時間  $t$  だけパルスバルブ 6 を開けて、容器 1 内にフッ酸ガスを供給（1 回目）する。水蒸気の導入およびフッ酸ガスの導入により、容器 1 内のガスの圧力が上昇する。

【0095】

図 1 5 に示すように、供給されたフッ酸ガスと反応生成物とが反応することで  $\text{SiF}_4$  や  $\text{H}_2\text{O}$  が発生して、反応生成物 2 6 が選択的にエッチングされることになる。図 1 6 に示すように、発生した  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  および吸着した水は、排気管を通して容器 1 の外へ排気される。

【0096】

次に、再びパルスバルブ 8 を開けて容器 1 内に水蒸気を供給（2 回目）し、水蒸気を反応生成物 2 6 の表面に吸着させる。次に、再びパルスバルブ 6 を開けて容器 1 内にフッ酸ガスを供給（2 回目）する。これにより、1 回目のフッ酸ガスによるエッチングの場合と同様にして、残存する反応生成物 2 6 が選択的に除去される。

【0097】

以下、制御部 1 1 によりパルスバルブ 6、8 の開閉を制御し、この操作（ステップ）を適当な回数だけ繰返すことで、シリコン酸化膜 2 2 を実質的にエッチングすることなくゲート電極 2 3 a の表面に付着した反応生成物 2 6 をほぼ完全に除去することができる。

【0098】

このウェハ処理装置によれば、フッ酸ガスを供給する前に水蒸気を供給することで反応生成物 2 6 の表面には水が吸着する。反応生成物 2 6 はフッ酸（ $\text{HF}$ ）のイオンにより実質的にエッチングされることになる。容器 1 内に供給されたフッ酸ガスは、反応生成物 2 6 の表面に吸着した水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）によりイオン化が促進されることになる。これにより、水が吸着していない場合と比べて反応生成物

26のエッチングが始まるまでの時間 $t_1$ が短くなる。

【0099】

一方、シリコン酸化膜22は反応生成物26によってほぼコンフォーマルに覆われているため、シリコン酸化膜に水が吸着することはほとんどない。このため、フッ酸ガスによってシリコン酸化膜のエッチングが始まるまでの時間 $t_2$ はほとんど影響を受けない。

【0100】

すなわち、図17に示すように、反応生成物26のエッチングが始まるまでの時間 $t_1$ が時間 $t_3$ に短くなる一方、シリコン酸化膜のエッチングが始まるまでの時間 $t_2$ はほとんど変わらない。これにより、1回のフッ酸ガスを供給する時間が同じ時間（たとえば $t_2$ ）であっても、反応生成物26が実質的にエッチングされる時間が時間 $T$ から時間 $T_1$ へ延びることで、より少ない操作の繰返し回数でもって反応生成物を選択的に完全に除去することができる。

【0101】

なお、このウェハ処理装置では、添加ガスの供給のオン・オフをパルスバルブ8により行う場合について説明したが、添加ガス供給管7中のコンダクタンスを高速に変化させることのできる流量調整器などを用いても、水蒸気を反応生成物に吸着させることができ、上述した効果を得ることができる。

【0102】

実施の形態5

実施の形態5では、特に容器内が間欠的に排気されるウェハ処理装置と、それを用いた半導体装置の製造方法について説明する。

【0103】

図18に示すように、このウェハ処理装置では、真空排気管4に排気用パルスバルブ9が設けられている。制御部11は、パルスバルブ6に加えて排気用パルスバルブ9の開閉も制御する。なお、これ以外の構成については、実施の形態3において説明した図9に示すウェハ処理装置と同様なので、同一部材には同一符号を付しその説明を省略する。

【0104】

制御部 11 により、パルスバルブ 6 と排気用パルスバルブ 9 の開閉が制御され、フッ酸ガスの供給と排気とが交互に行われる。すなわち、図 19 に示すように、フッ酸ガスが容器に供給されている間は排気は行われず、容器内の排気が行われている間はフッ酸ガスは供給されない。

## 【0105】

このように、フッ酸ガスが供給されている間には排気は行われないので、常時容器内を排気する場合と比べてフッ酸ガスが供給されている間の容器内の圧力はより高くなる。これにより、エッチングが促進されて反応生成物を効率的に除去することができる。

## 【0106】

次に、このウェハ処理装置を用いた半導体装置の製造方法について説明する。実施の形態 1 において説明した図 2 ～図 5 に示す工程の後、反応生成物 26 が付着したウェハをウェハ処理装置のステージ 3 に載置する。

## 【0107】

次に、図 19 に示すように、真空排気管 4 を開けて容器 1 内を排気して所定の真空状態とした後排気を停止する。次に、フッ酸ガス用パルスバルブ 6 を開けてフッ酸ガス (HF) を容器 1 内に供給する。

## 【0108】

このとき、反応生成物 26 のエッチングが始まるまでの時間  $t_1$  よりも長く、シリコン酸化膜 22 のエッチングが始まるまでの時間  $t_2$  よりも短い時間  $t$  だけフッ酸ガス用パルスバルブ 6 を開けて容器 1 内にフッ酸ガスを供給 (1 回目) する。

## 【0109】

図 19 に示すように、フッ酸ガスが容器内に供給されている間は容器内の排気は行われず。容器内にフッ酸ガスが供給されることで、容器 1 内のガスの圧力が上昇する。

## 【0110】

フッ酸ガスの供給により、反応生成物とフッ酸ガスとが反応して  $\text{SiF}_4$  や  $\text{H}_2\text{O}$  が発生し、反応生成物 26 が選択的にエッチングされることになる。所定の時

間だけフッ酸ガスを供給した後、フッ酸ガス用パルスバルブ 6 を閉じる。次に、排気用パルスバルブ 9 を開けて適当な時間だけ容器内を排気する。このとき、容器内に発生した  $\text{SiF}_4$  や  $\text{H}_2\text{O}$  および吸着した水が容器 1 の外へ排気される。適当な時間だけ容器内を排気した後、排気用パルスバルブ 9 を閉じる。

#### 【0 1 1 1】

次に、フッ酸ガス用パルスバルブ 6 を開けて容器 1 内にフッ酸ガスを供給（2 回目）する。これにより、1 回目のフッ酸ガスによるエッチングの場合と同様にして、残存する反応生成物 2 6 が選択的に除去される。

#### 【0 1 1 2】

以下、制御部 1 1 によりフッ酸ガス用パルスバルブ 6 および排気用パルスバルブ 9 の開閉を制御し、上述した操作（ステップ）を適当な回数だけ繰返すことで、シリコン酸化膜 2 2 を実質的にエッチングすることなくゲート電極 2 3 a の表面に付着した反応生成物 2 6 をほぼ完全に除去することができる。

#### 【0 1 1 3】

特に、図 1 9 に示すように、この場合にはフッ酸ガスが供給されている間に排気は行われないので、常時容器内を排気する場合と比べてフッ酸ガスが供給されている間の容器内の圧力はより高くなる。これにより、フッ酸ガスの 1 回の供給の間における反応生成物のエッチングが促進されて反応生成物を効率的に除去することができ、より少ない操作の繰返し回数でもって反応生成物を選択的にほぼ完全に除去することができる。

#### 【0 1 1 4】

なお、このウェハ処理装置では、真空排気管 4 に排気用パルスバルブ 9 を設けた場合について説明したが、排気用パルスバルブ 9 の他に、高速に真空排気管 4 内のコンダクタンスを変化させることのできるコンダクタンスバルブなどを用いてもよい。

#### 【0 1 1 5】

##### 実施の形態 6

実施の形態 6 では、フッ酸ガスおよび添加ガスが間欠的に供給されるとともに容器内が間欠的に排気されるウェハ処理装置と、それを用いた半導体装置の製造

方法について説明する。

【0116】

図20に示すように、このウェハ処理装置では、フッ酸ガス供給管5にフッ酸ガス用パルスバルブ6が設けられている。また、添加ガス供給管7に添加ガス用パルスバルブ8が設けられている。さらに、真空排気管4に排気用パルスバルブ9が設けられている。

【0117】

制御部11により、フッ酸ガス用パルスバルブ6、添加ガス用パルスバルブ8および排気用パルスバルブ9の開閉が制御され、フッ酸ガスの供給、添加ガスの供給および容器内の排気が規則的に行われる。

【0118】

すなわち、図21に示すように、フッ酸ガスまたは添加ガスが容器に供給されている間は排気は行われず、そして、容器内に添加ガスが供給されている間はフッ酸ガスは供給されない。

【0119】

次に、このウェハ処理装置を用いた半導体装置の製造方法について説明する。実施の形態1において説明した図2～図5に示す工程の後、反応生成物26が付着したウェハをウェハ処理装置のステージに載置する。

【0120】

次に、図21に示すように、真空排気管4を通して容器1内を排気して所定の真空状態とした後排気を停止する。次に、添加ガス用パルスバルブ8を開けて水蒸気を容器内に供給（1回目）する。

【0121】

フッ酸ガス用パルスバルブ6を開けてフッ酸ガス（HF）を容器1内に所定の時間だけ供給する。容器内に供給された水蒸気は、図22に示すように反応生成物26の表面に吸着する。

【0122】

次に、フッ酸ガス用パルスバルブ6を開けて反応生成物26のエッチングが始まるまでの時間 $t_1$ よりも長く、シリコン酸化膜22のエッチングが始まるまで

の時間  $t_2$  よりも短い時間  $t$  だけ容器 1 内にフッ酸ガスを供給（1 回目）する。  
 図 2 1 に示すように、水蒸気の供給およびフッ酸ガスの供給により、容器内の圧力が上昇する。

#### 【0123】

図 2 3 に示すように、供給されたフッ酸ガスと反応生成物とが反応することで  $\text{SiF}_4$  や  $\text{H}_2\text{O}$  が発生して、反応生成物 2 6 が選択的にエッチングされることになる。

#### 【0124】

図 2 1 に示すように、水蒸気およびフッ酸ガスが容器内に供給されている間は容器内の排気は行われない。また、容器内に水蒸気およびフッ酸ガスが供給されることで、容器内の圧力が上昇する。

#### 【0125】

所定の時間だけフッ酸ガスを供給した後、フッ酸ガス用パルスバルブを閉じる。次に、排気用パルスバルブ 9 を開けて適当な時間だけ容器内を排気する。このとき、図 2 4 に示すように、容器内に発生した  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  および吸着した水が容器 1 の外へ排気される。適当な時間だけ容器内を排気した後、排気用パルスバルブ 9 を閉じる。

#### 【0126】

次に、図 2 1 に示すように、添加ガス用パルスバルブ 8 を開けて所定時間だけ水蒸気を供給（2 回目）する。その後、添加ガス用パルスバルブを閉じる。次に、フッ酸ガス用パルスバルブ 6 を開けてフッ酸ガス（ $\text{HF}$ ）を容器 1 内に所定の時間だけ供給（2 回目）する。これにより、1 回目のフッ酸ガスによるエッチングの場合と同様にして、残存する反応生成物 2 6 が選択的に除去される。

#### 【0127】

以下、制御部 1 1 により添加ガス用パルスバルブ、フッ酸ガス用パルスバルブ 6 および排気用パルスバルブ 9 の開閉をそれぞれ制御して、添加ガスの供給、フッ酸ガスの供給および排気の一連の操作（ステップ）を適当な回数だけ繰返すことで、図 2 5 に示すように、シリコン酸化膜 2 2 を実質的にエッチングすることなく、ゲート電極 2 3 a の表面に付着した反応生成物 2 6 をほぼ完全に除去する

ことができる。

【0128】

特に、この方法ではフッ酸ガスを容器内に供給する前に水蒸気を供給することで、実施の形態4において説明したように、反応生成物のエッチングが始まるまでの時間が短くなる一方、シリコン酸化膜のエッチングが始まるまでの時間はほとんど変わらないので、1回のフッ酸ガスを供給する時間が同じ時間（たとえば  $t_2$ ）であっても、反応生成物26が実質的にエッチングされる時間  $T_1$  がより長くなる。

【0129】

また、実施の形態5において説明したように、フッ酸ガスおよび水蒸気が供給されている間には排気は行われないので、常時容器内を排気する場合と比べて添加ガスおよびフッ酸ガスが供給されている間の容器内の圧力はより高くなる。これにより、フッ酸ガスの1回の供給の間における反応生成物のエッチングが促進されてエッチングレートが速くなる。

【0130】

このように、フッ酸ガスの1回の供給において実質的に反応生成物がエッチングされる時間がより長くなるとともに、エッチングレートも上昇することで、さらに少ない操作の繰返し回数でもって反応生成物を選択的にほぼ完全に除去することができる。

【0131】

なお、反応生成物を除去した後、図25に示されたマスク材としてのシリコン酸化膜24aを除去する必要がある。このとき、まず容器内において水蒸気を供給し、その後フッ酸ガスを供給することになるが、フッ酸ガスを供給した後も引き続き水蒸気を供給することでシリコン酸化膜24aのエッチング速度を向上することができる。

【0132】

また、上記各実施の形態では反応を促進するためのガスとして水蒸気を例に挙げたが、水蒸気の他に、酸素 ( $O_2$ )、オゾン ( $O_3$ )、窒素 ( $N_2$ )、ヘリウム (He) やネオン (Ne) などの不活性ガスまたは  $CH_3OH$  などのアルコール

のガスなどを適用してもよい。

【0133】

さらに、上記各実施の形態では、ゲート電極を形成する際に発生した反応生成物を除去する場合を例に挙げて説明したが、この他に、たとえば熱酸化膜に対してTEOS (Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate-glass) 膜に選択的にエッチングを施す場合、TEOS膜に対してBPTEOS (Boro-Phospho-Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate-glass) 膜に選択的にエッチングを施す場合、または、PSG (Phospho-Silicate-Glass) 膜に対してBPSG (Boro-Phospho-Silicate-Glass) 膜を選択的にエッチングする場合などにも上述したウェハ処理装置を用いることができる。

【0134】

たとえば、BPSG膜とPSG膜との反応開始時間の差は1秒程度であり、フッ酸ガスを供給する時間を略1秒以下に設定することで、PSG膜に対してBPSG膜を選択的にエッチングできることが確認された。

【0135】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明は上記の説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0136】

【発明の効果】

本発明の一つの局面における半導体装置の製造方法によれば、エッチングガス供給工程が行われる時間が第1開始時間よりも長く第2開始時間よりも短いことで、第2の部分のエッチングが始まる前に第1の部分だけがエッチングされる。その結果、第2の部分を実質的にエッチングすることなく第1の部分を選択的にエッチングすることができる。

【0137】

より具体的に第1開始時間と第2開始時間との時間差は略秒以下であることが好ましく、この場合には、たとえばゲート絶縁膜をエッチングすることなく反応



生成物のみを選択的に効率よく除去することができる。

【0 1 3 8】

好ましくは、半導体基板上に絶縁膜を形成する工程と、絶縁膜上に導電領域を形成する工程とを備え、絶縁膜を形成する工程はゲート絶縁膜を形成する工程を含み、導電領域を形成する工程はゲート絶縁膜上にゲート電極部を形成する工程を含み、第1の部分は、ゲート電極部を形成する際に生成され、ゲート絶縁膜の表面およびゲート電極部の表面を覆う反応生成物を含み、第2の部分はゲート絶縁膜を含み、エッチングのためのガスはフッ酸ガスを含んでいることで、ゲート電極部を形成する際に付着した反応生成物を除去する際に、ゲート絶縁膜に実質的にエッチングを施すことなく反応生成物に選択的にエッチングを施すことができる。きて反応生成物を選択的に除去することができる。

【0 1 3 9】

また好ましくは、ウェハ処理工程は、エッチングガス供給工程の前に、第1開始時間をさらに短くするための反応促進ガスを容器内に導入する添加ガス供給工程を備えていることで、反応促進ガスにより第1開始時間が短縮されて、第1の部分にエッチングが施される時間が長くなる。その結果、ウェハ処理工程の処理時間を短縮することができる。

【0 1 4 0】

さらに好ましくは、ウェハ処理工程では、添加ガス供給工程とエッチングガス供給工程とは交互に実行されることで、第2の部分を残して第1の部分を選択的に確実に除去することができる。

【0 1 4 1】

好ましくは、ウェハ処理工程では、添加ガス供給工程はエッチングガス供給工程が開始された後も引き続き実行されることで、エッチングガス供給工程におけるエッチング速度を向上することができて、ウェハ処理工程の処理時間の短縮を図ることができる。

【0 1 4 2】

また好ましくは、ウェハ処理工程は容器内の排気を行う排気工程を備え、排気工程は、少なくともエッチングガス供給工程が行われている間は実行されないこ

とで、常時排気工程が実行されている場合と比べると、エッチングガス供給工程では容器内の圧力がより高くなって、第 1 の部分に効果的にエッチングを施すことができる。

【 0 1 4 3 】

本発明の他の局面における半導体装置によれば、第 1 の部分が第 2 の部分に対して選択にエッチングされることで、たとえばゲート電極を形成する際に付着した反応生成物を、ゲート絶縁膜を実質的にエッチングすることなく除去することができて、半導体装置の電気的特性の劣化を防止することができる。

【 0 1 4 4 】

本発明のさらに他の局面におけるウェハ処理装置によれば、第 2 の部分のエッチングが始まる前に第 1 の部分だけがエッチングされて、第 2 の部分に実質的にエッチングを施すことなく第 1 の部分に選択にエッチングを施すことができる。これにより、たとえば半導体装置のゲート電極を形成する際に付着した反応生成物をエッチングにより除去する際に、ゲート絶縁膜が実質的にエッチングされることなく反応生成物だけを選択的に除去することができて、半導体装置の電気的特性の劣化を防止することができる。

【 0 1 4 5 】

特に、このウェハ処理装置では第 1 開始時間と第 2 開始時間との時間差が略 5 秒以下である場合に、第 1 の部分に選択的に確実にエッチングを施すことができる。

【 0 1 4 6 】

好ましくは、第 1 開始時間を短くするための反応促進ガスを容器内に供給する添加ガス供給部を備え、制御部は、エッチングのためのガスを供給する前に、添加ガス供給部から容器内へ反応促進ガスの供給を実行する機能を含んでいることで、反応促進ガスにより第 1 開始時間が短縮されて、第 1 の部分にエッチングが施される時間がより長くなる。その結果、処理のための時間が短縮されてウェハ処理装置のスループットを向上することができる。

【 0 1 4 7 】

また好ましくは、制御部は、エッチングのためのガスの供給と反応促進ガスの

供給とを交互に実行する機能を含んでいることで、第 1 の部分にエッチングが繰返して施されて第 2 の部分を残して第 1 の部分を選択的に確実に除去することができる。

## 【 0 1 4 8 】

さらに好ましくは、制御部は、エッチングのためのガスの供給を実行している間も反応促進ガスの供給を実行する機能を含んでいることで、第 1 の部分にエッチングを施す際のエッチング速度を向上することができる。これにより、処理のための時間が短縮されてウェハ処理装置のスループットを向上することができる。

## 【 0 1 4 9 】

好ましくは、容器内を排気する排気部を備え、制御部は、少なくともエッチングガスの供給が実行されている間は排気部を動作させない機能を含んでいることで、常時排気が実行されている場合と比べると、エッチングガスの供給が実行されている間の容器内の圧力がより高くなって、第 1 の部分に効果的にエッチングを施すことができる。

## 【 0 1 5 0 】

本発明のさらに他の局面におけるゲート電極形成後の洗浄方法によれば、ゲート絶縁膜を削ることなく反応生成物を除去することができる。

## 【 0 1 5 1 】

好ましくは、ゲート電極は少なくともシリコンを含む膜からなることで、シリコンを含む膜からなるゲート電極を形成する際に発生する反応生成物の主成分はシリコン酸化物となり、フッ酸ガスにより反応生成物を除去する際にゲート絶縁膜を除去することなく確実に反応生成物を除去することができる。

## 【 0 1 5 2 】

また好ましくは、フッ酸ガスにて反応生成物を除去する時間を、フッ酸ガスにより反応生成物に削れが発生する時刻と、ゲート絶縁膜に削れが発生する時刻との反応時間差内にて行うことを特徴とすることで、ゲート絶縁膜に削れが発生することなく反応生成物のみを除去することができる。

## 【 0 1 5 3 】

さらに好ましくは、反応時間差を繰返して設定することにより、反応生成物をフッ酸ガスにて除去することを特徴とすることで、反応生成物のみを確実に除去することができ、具体的には、ゲート電極形成後の半導体基板を容器内に載置し、反応時間差の繰返しは、容器内を真空にする工程とフッ酸ガスを充填する工程とを繰返すことで行われる。

【0154】

好ましくは、フッ酸ガスによる反応生成物の除去の際の設定温度を40℃よりも低い温度に設定することを特徴とすることで、反応時間差が短くなることが抑制されて、反応生成物のみを比較的容易に除去することができる。なお、この設定温度の下限は室温程度が好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1に係るウェハ処理装置の断面図である。

【図2】 同実施の形態に係る半導体装置の製造方法の一工程を示す断面図である。

【図3】 同実施の形態において、図2に示す工程の後に行われる工程を示す断面図である。

【図4】 同実施の形態において、図3に示す工程の後に行われる工程を示す断面図である。

【図5】 同実施の形態において、図4に示す工程の後に行われる工程を示す断面図である。

【図6】 同実施の形態において、図5に示す工程の後に行われる工程を示す断面図である。

【図7】 同実施の形態において、フッ酸ガスを容器内に導入してからの経過時間に対する反応生成物とゲート絶縁膜のそれぞれの削れ量を示すグラフである。

【図8】 本発明の実施の形態2に係る半導体装置の製造方法（洗浄方法）を説明するための図である。

【図9】 本発明の実施の形態3に係るウェハ処理装置の断面図である。

【図10】 同実施の形態に係る半導体装置の製造方法の一工程を示す断面

図である。

【図 1 1】 同実施の形態において、処理方法を説明するための図である。

【図 1 2】 本発明の実施の形態 4 に係るウェハ処理装置の断面図である。

【図 1 3】 同実施の形態において、処理方法を説明するための図である。

【図 1 4】 同実施の形態において、反応生成物がエッチングされる様子を  
示す第 1 の断面図である。

【図 1 5】 同実施の形態において、反応生成物がエッチングされる様子を  
示す第 2 の断面図である。

【図 1 6】 同実施の形態において、反応生成物がエッチングされる様子を  
示す第 3 の断面図である。

【図 1 7】 同実施の形態において、あらかじめ水蒸気を導入した場合にお  
けるフッ酸ガスを容器内に導入してからの時間に対する反応生成物とゲート絶縁  
膜のそれぞれの削れ量を示すグラフである。

【図 1 8】 本発明の実施の形態 5 に係るウェハ処理装置の断面図である。

【図 1 9】 同実施の形態において、処理方法を説明するための図である。

【図 2 0】 本発明の実施の形態 6 に係るウェハ処理装置の断面図である。

【図 2 1】 同実施の形態において、処理方法を説明するための図である。

【図 2 2】 同実施の形態において、反応生成物がエッチングされる様子を  
示す第 1 の断面図である。

【図 2 3】 同実施の形態において、反応生成物がエッチングされる様子を  
示す第 2 の断面図である。

【図 2 4】 同実施の形態において、反応生成物がエッチングされる様子を  
示す第 3 の断面図である。

【図 2 5】 同実施の形態に係る半導体装置の製造方法の一工程を示す断面  
図である。

【図 2 6】 同実施の形態において、図 2 5 に示す工程の後に行われる工程  
を示す断面図である。

【図 2 7】 従来の半導体装置の製造方法の一工程を示す断面図である。

【図 2 8】 従来の半導体装置の製造方法の一工程を示す他の断面図である

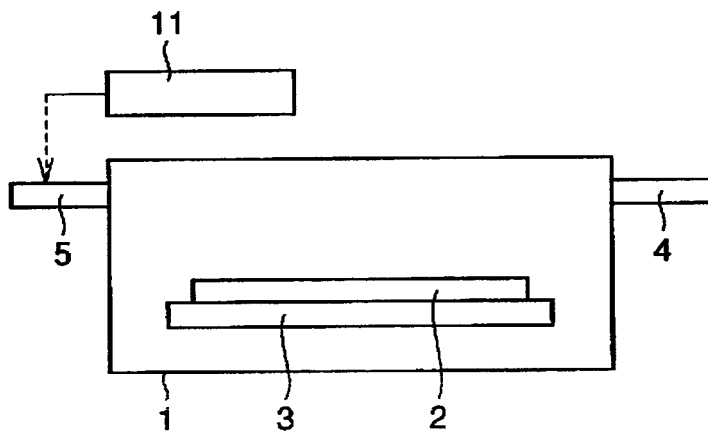
。

【符号の説明】

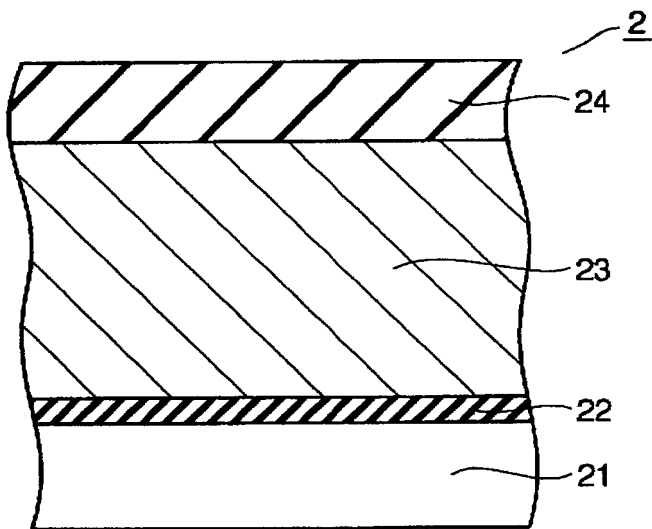
1 容器、2 被洗浄ウェハ、3 ウェハステージ、4 真空排気管、5 フッ酸ガス供給管、6 フッ酸ガス用パルスバルブ、7 添加ガス供給管、8 添加ガス用パルスバルブ、9 排気用パルスバルブ、11 制御部、21 シリコン基板、22、24、24a シリコン酸化膜、23、23a ポリシリコン膜、25 レジストパターン、26 反応生成物。

【書類名】 図面

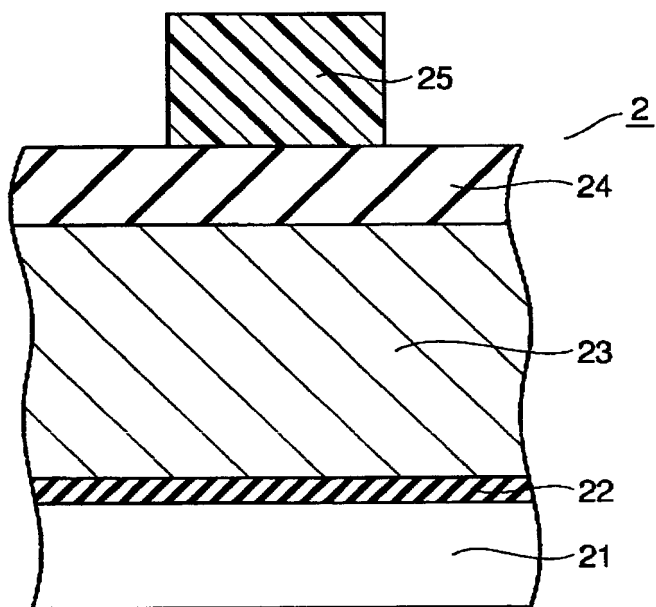
【図 1】



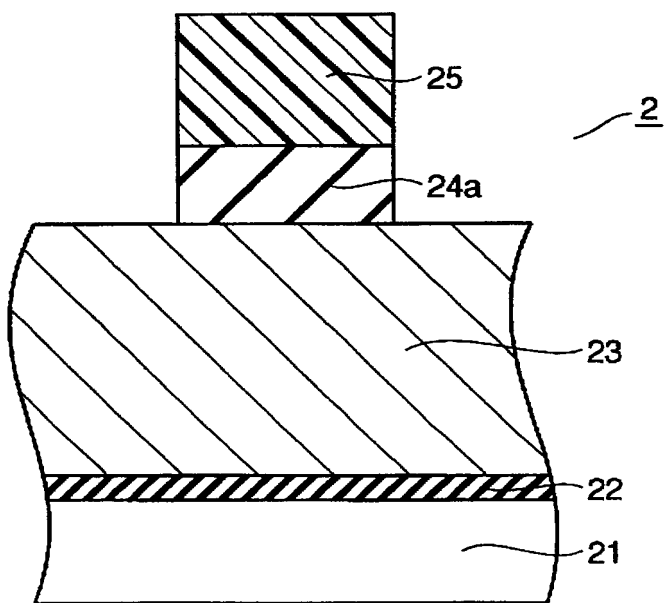
【図 2】



【図 3】

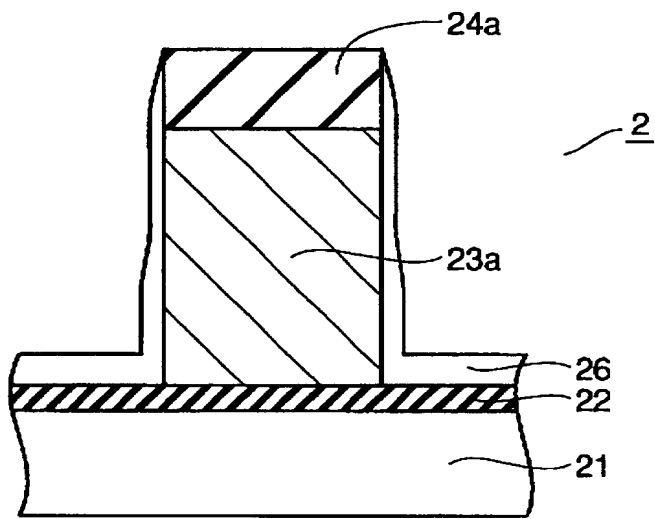


【図 4】

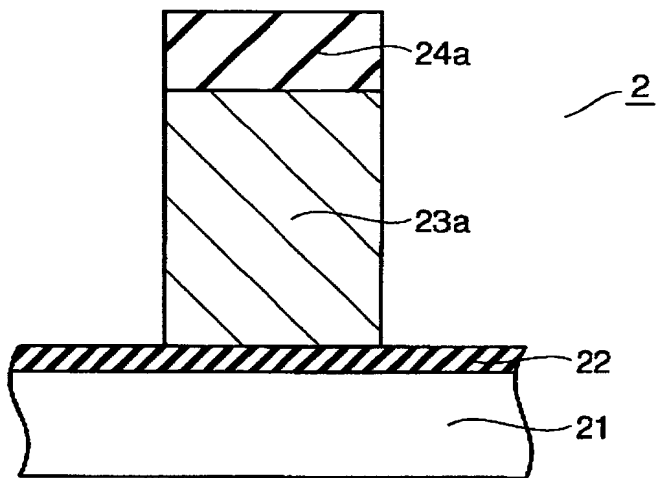




【図 5】

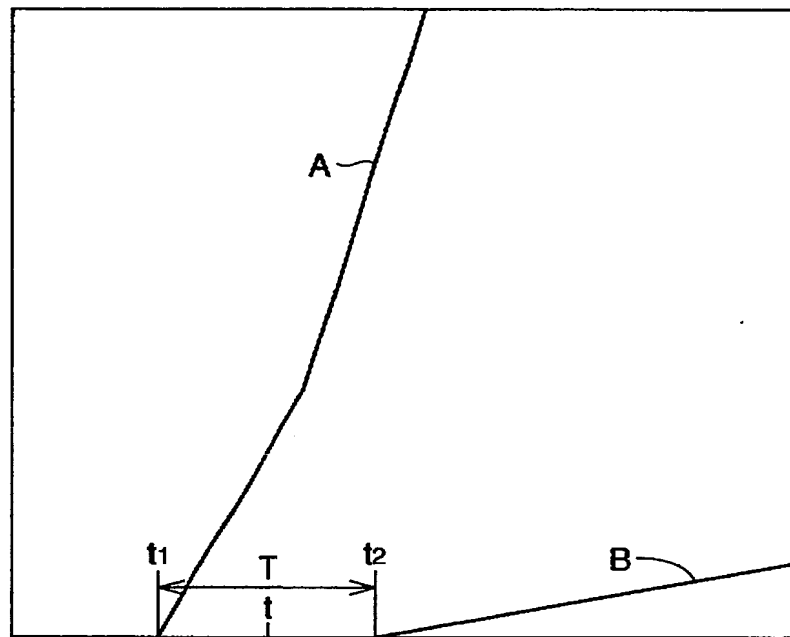


【図 6】



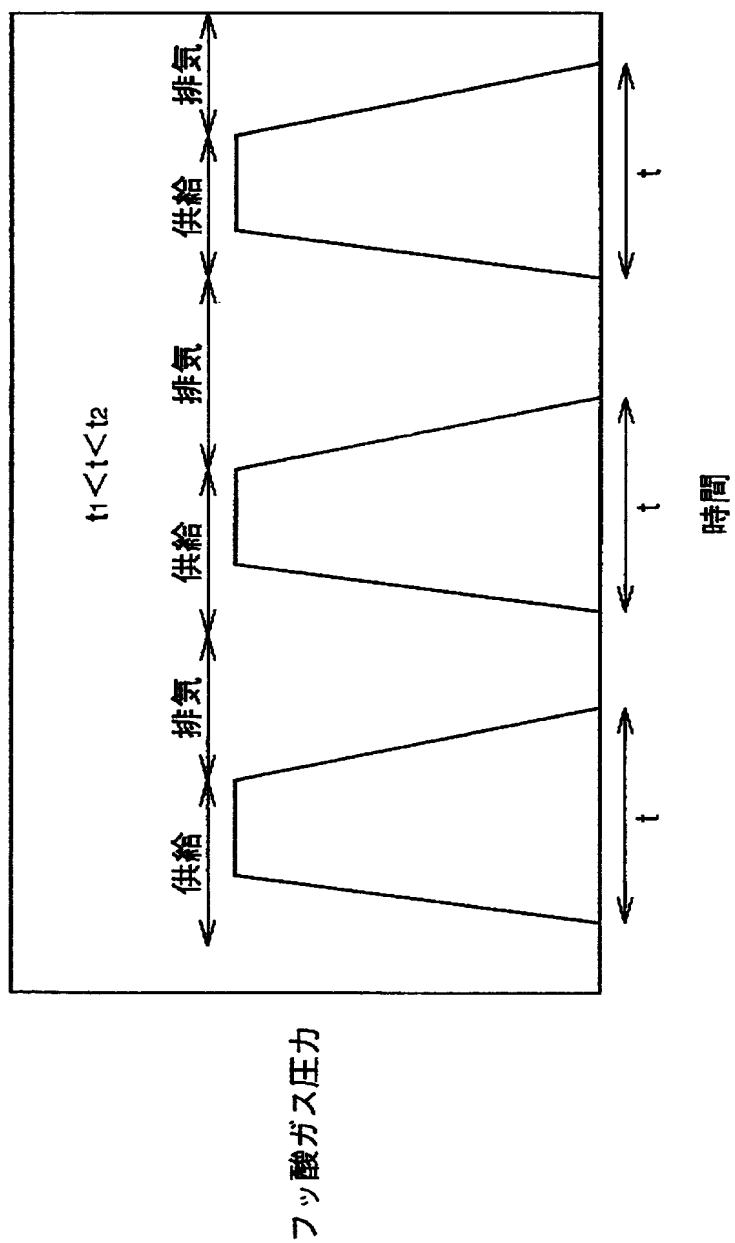
【図 7】

削れ量  
(エッチング量)

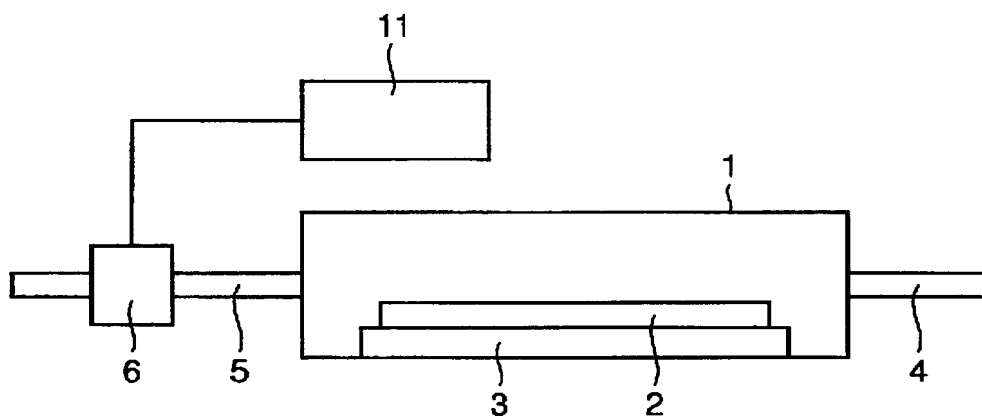


フッ酸ガスを容器内に供給を始めてからの時間

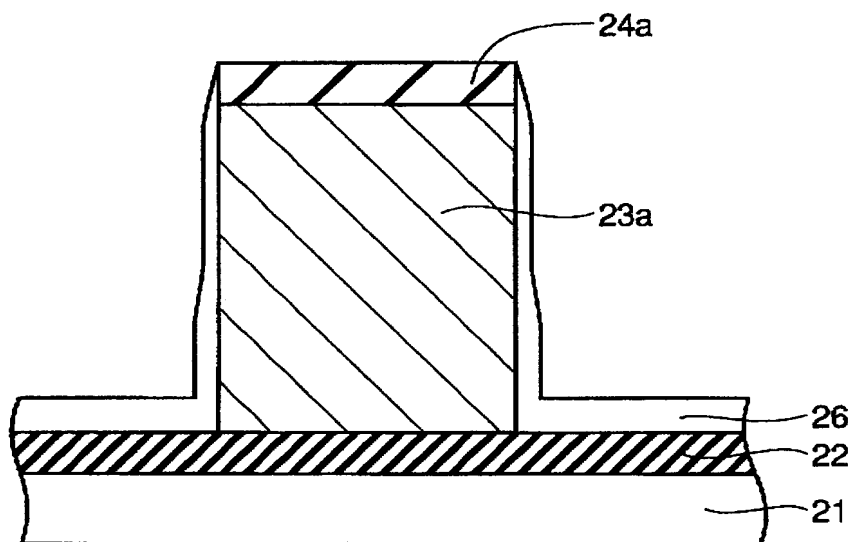
【図 8】



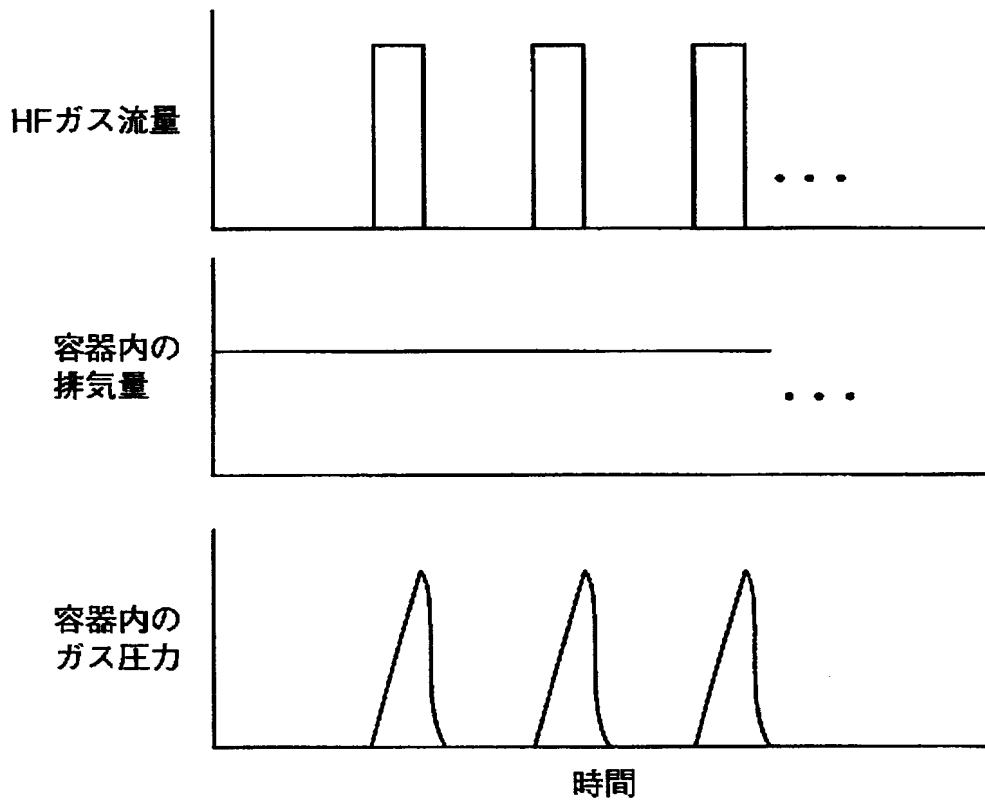
【図 9】



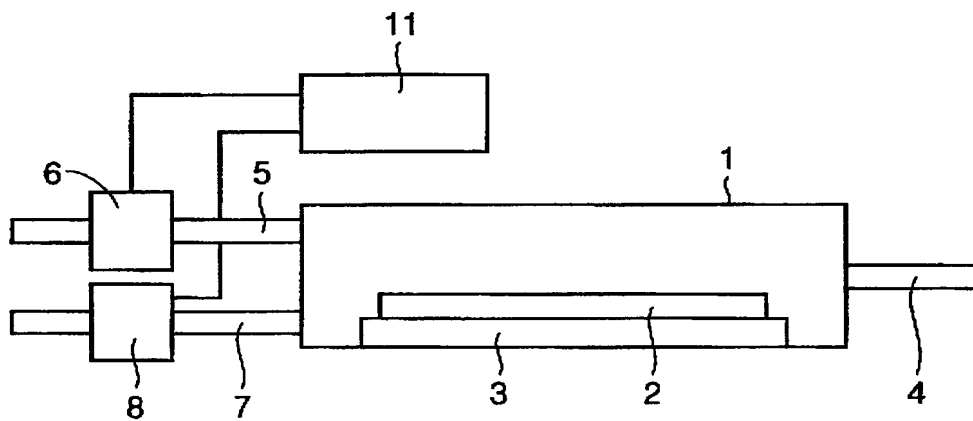
【図 1 0】



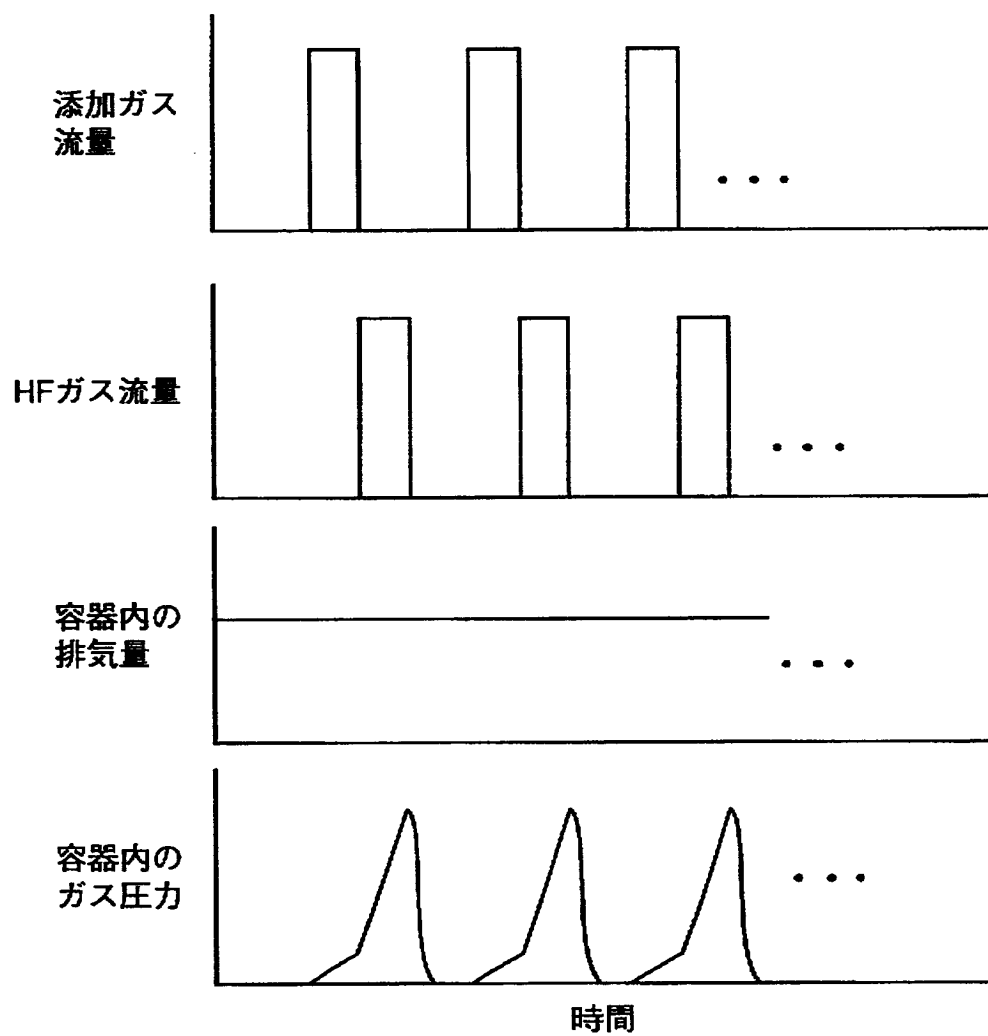
【図 11】



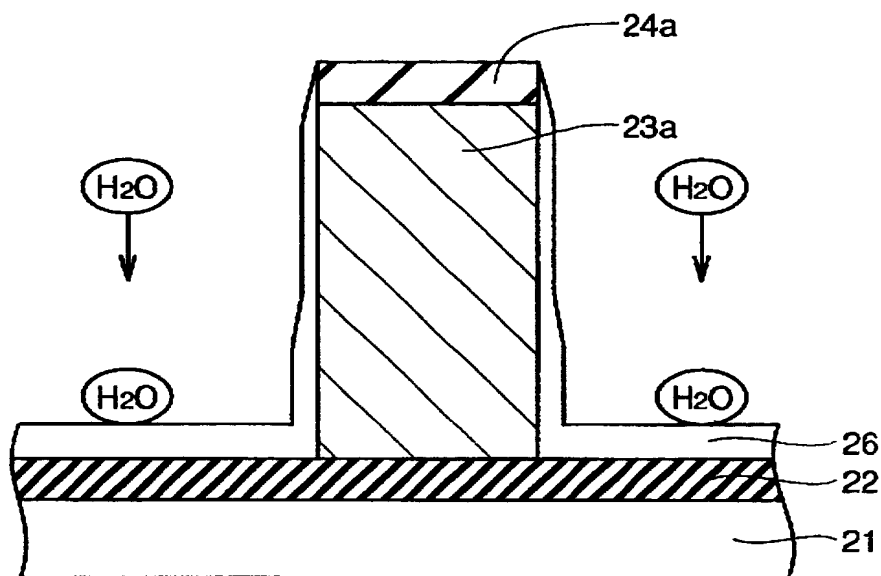
【図 12】



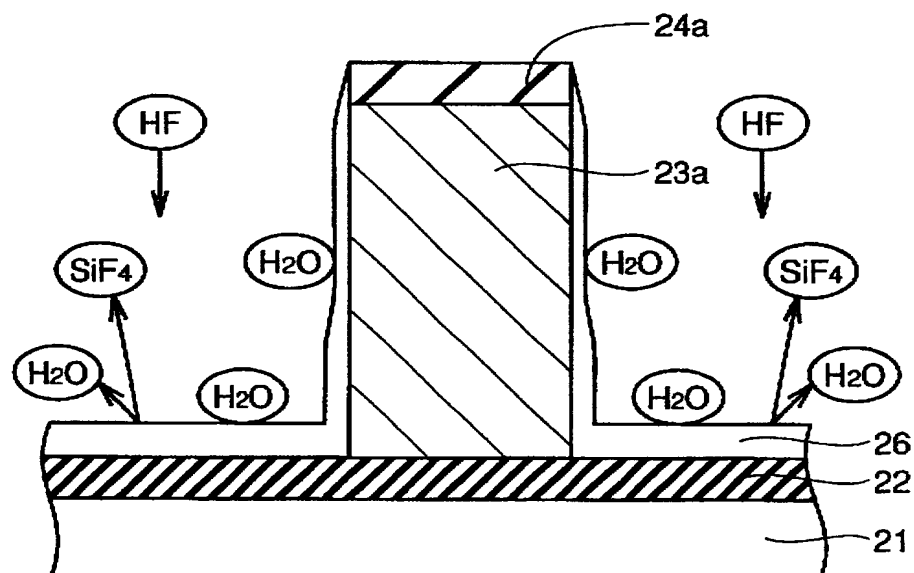
【図 1 3】



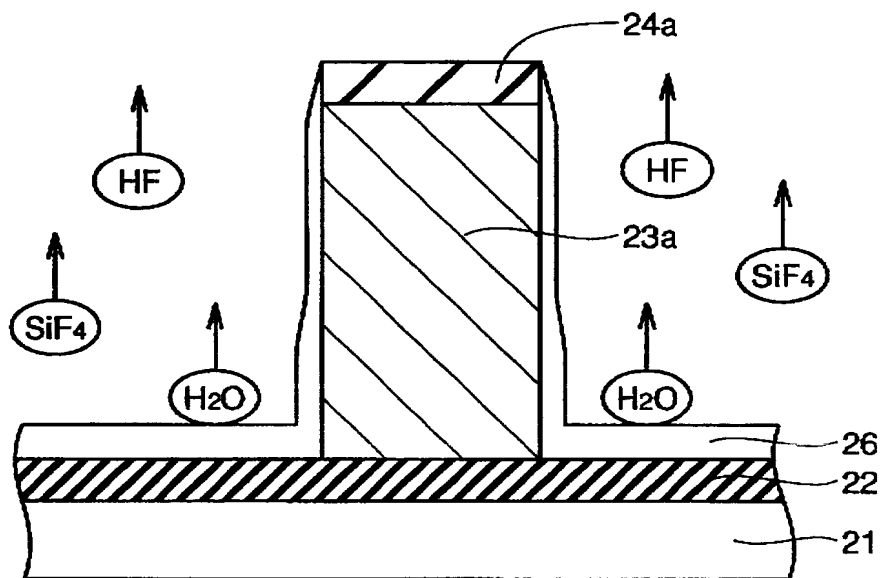
【図 1 4】



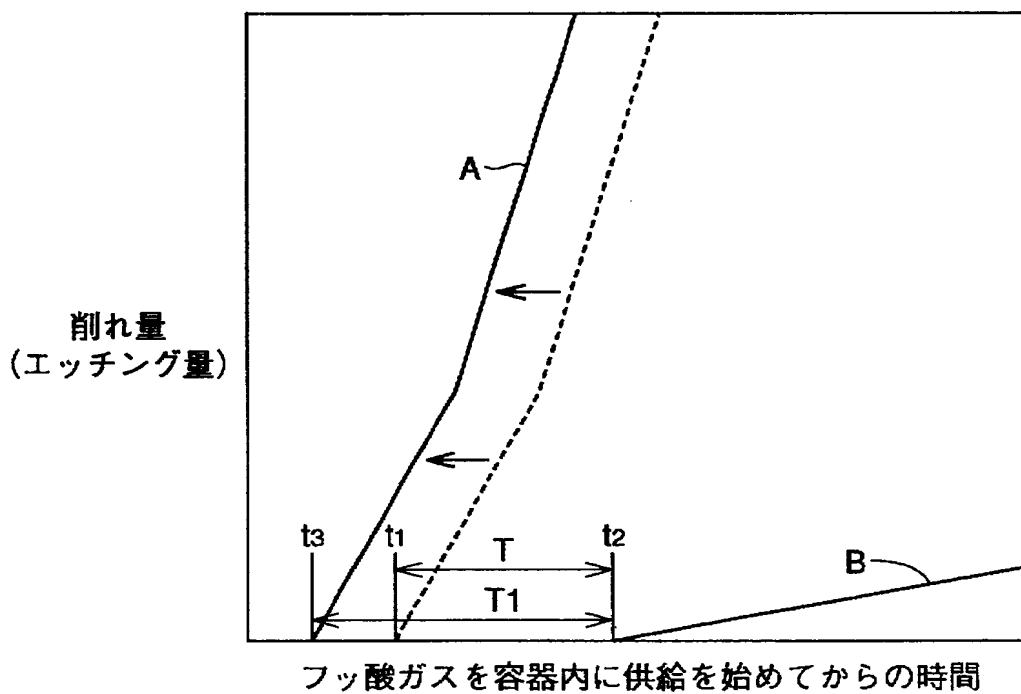
【図 1 5】



【図 16】

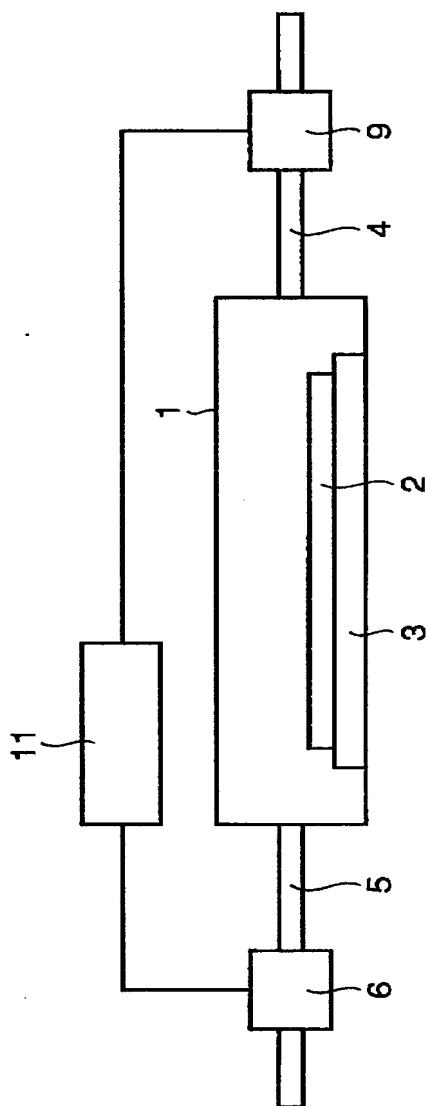


【図 17】

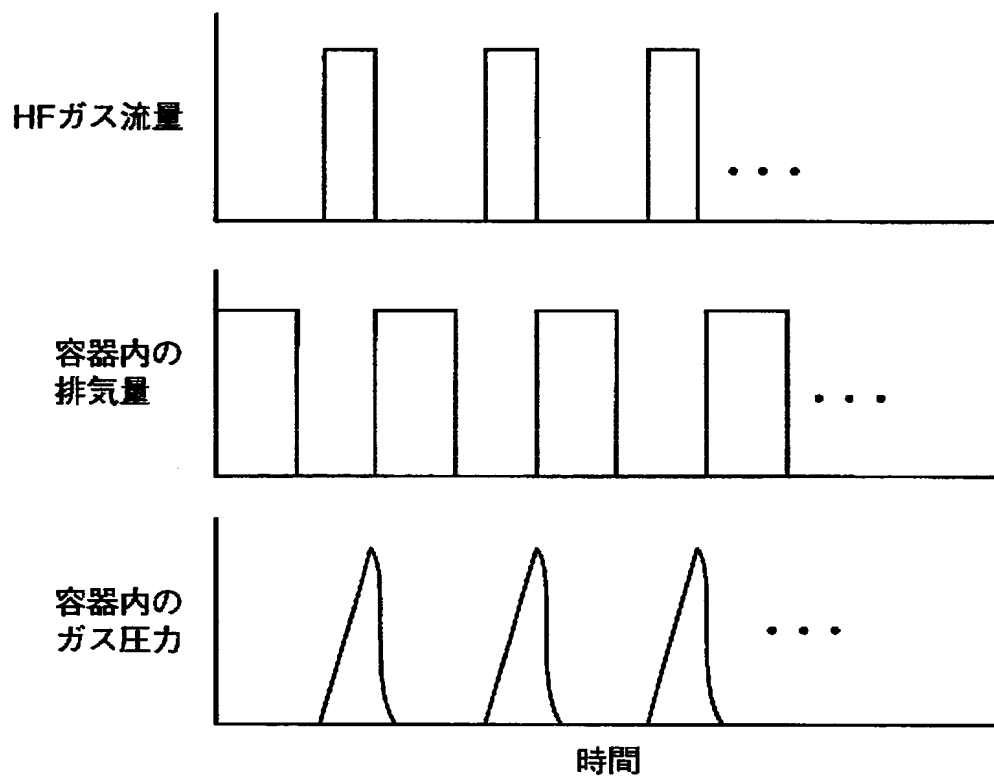




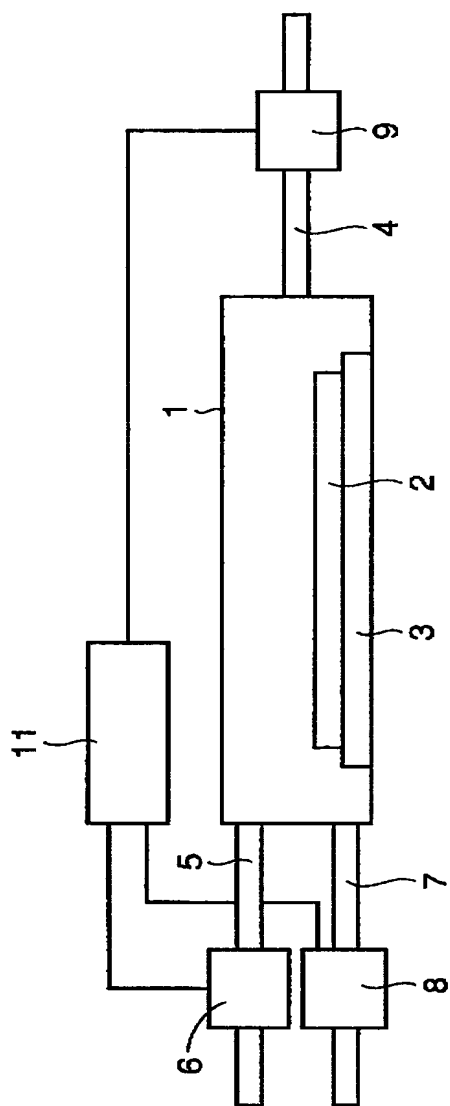
【図 1 8】



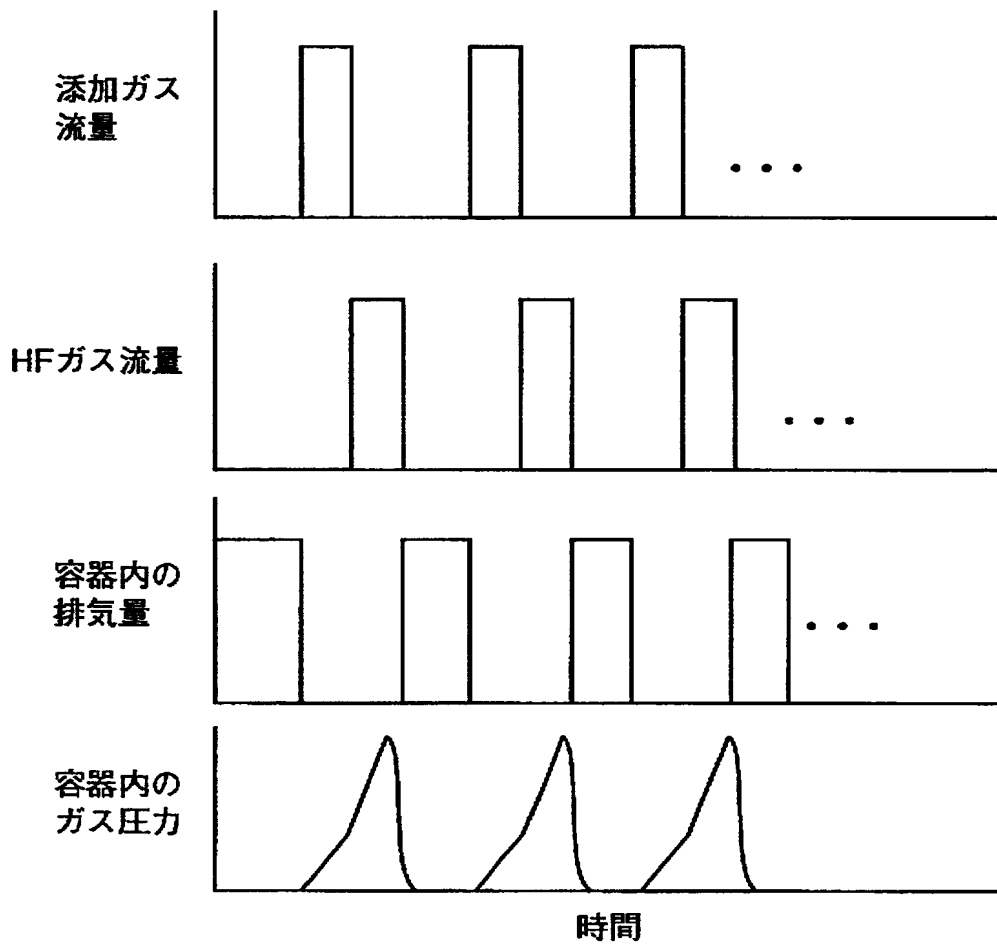
【図 1 9】



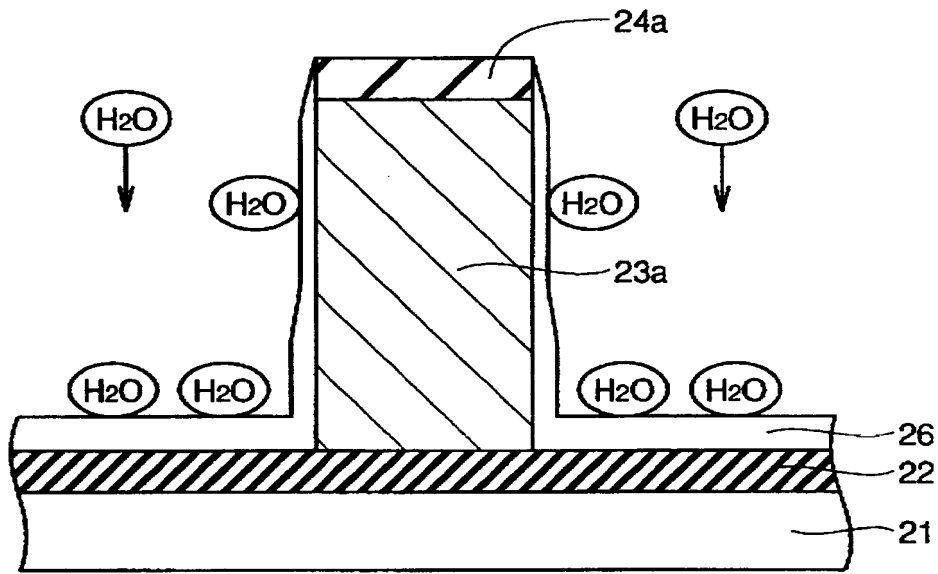
【図 2 0】



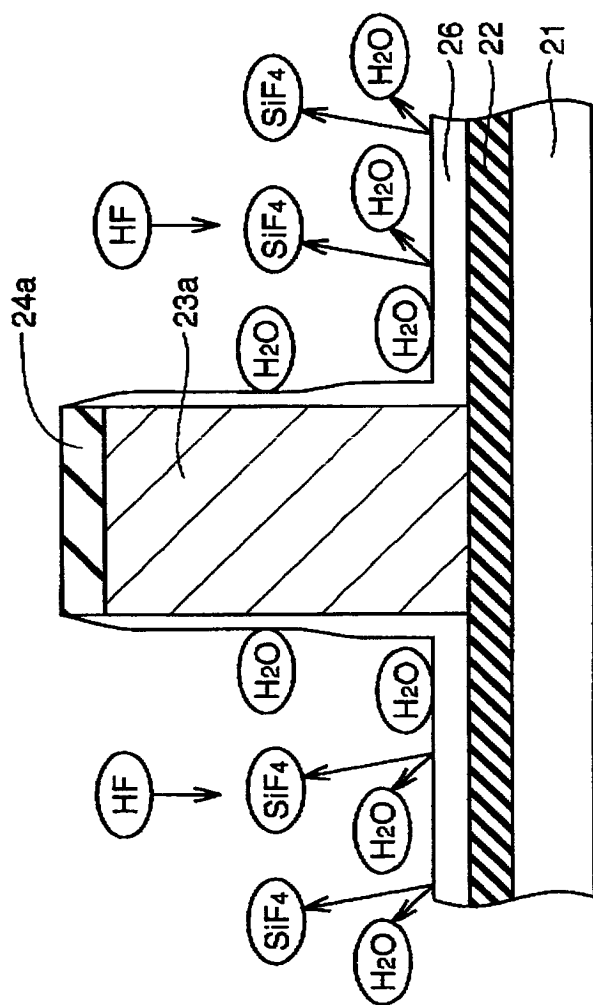
【図 2 1】



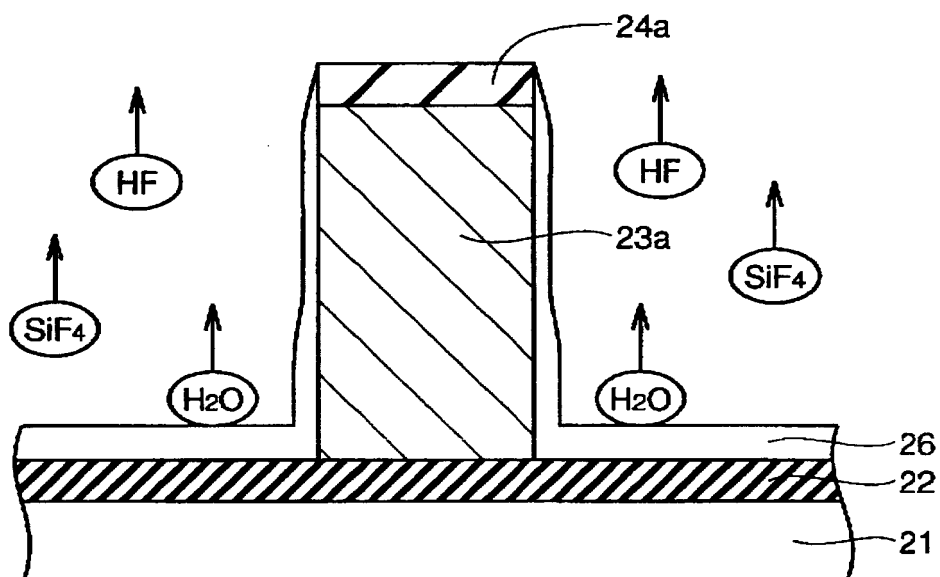
【図 2 2】



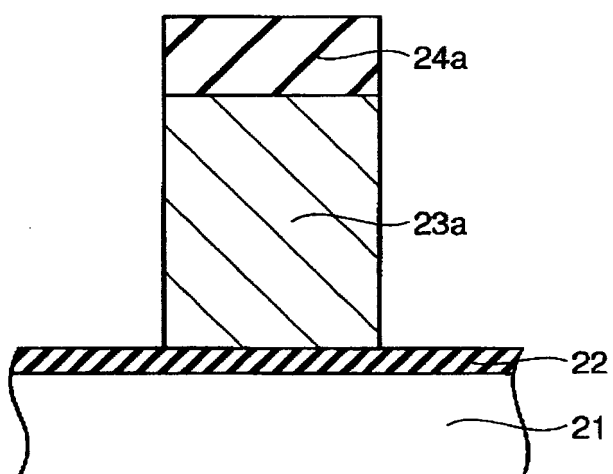
【図 2 3】



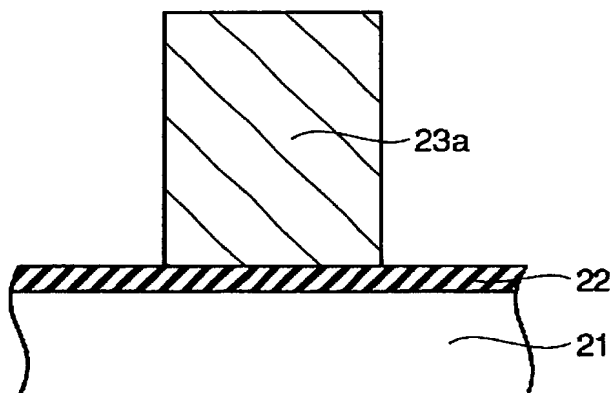
【図 2 4】



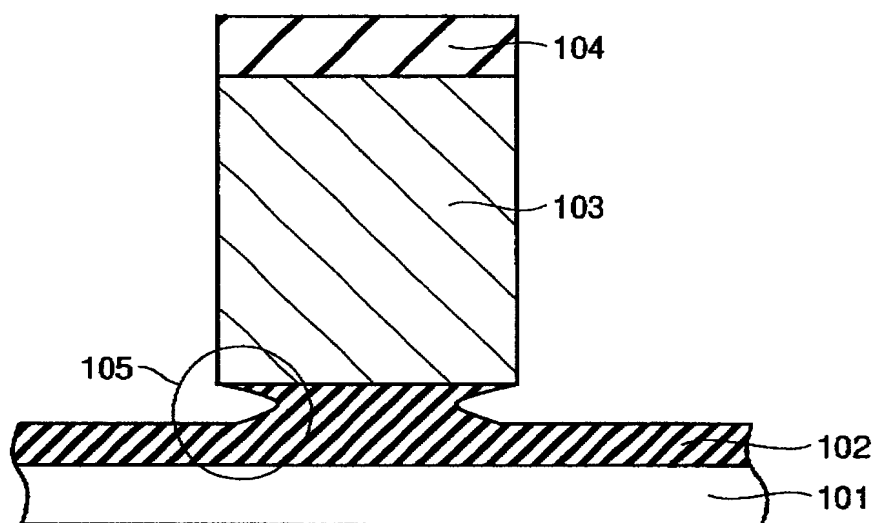
【図 2 5】



【図 2 6】

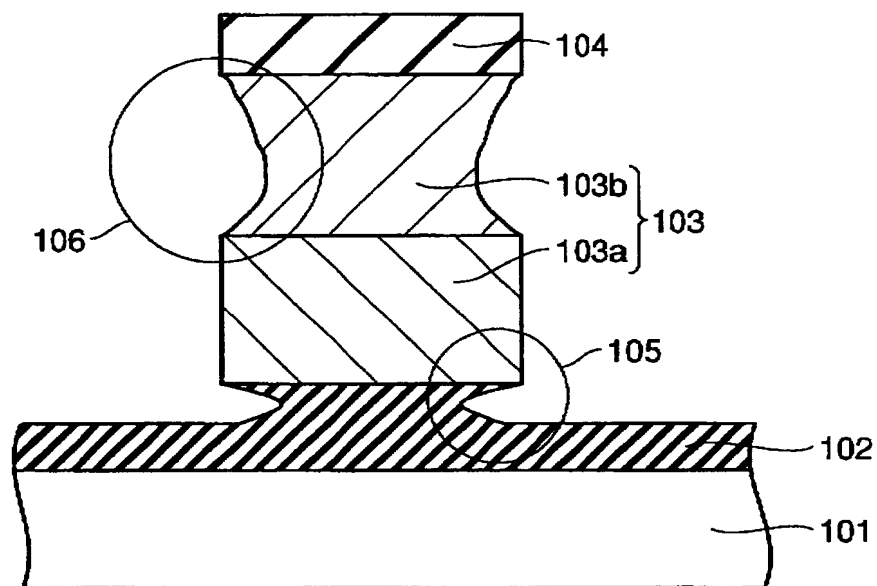


【図 2 7】





【図 2 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エッチングにおいて高い選択性の得られる半導体装置の製造方法と、そのような半導体装置の製造方法に用いられるウェハ処理装置と、そのような半導体装置の製造方法によって得られる半導体装置を提供する。

【解決手段】 ウェハ処理装置において、ウェハ 2 を収容して所定の処理を施すための容器 1 に、フッ酸ガス供給管 5 と真空排気管 4 が接続されている。フッ酸ガスの供給を制御する制御部 11 が設けられている。制御部 11 により、容器 1 内にフッ酸ガスを供給する時間は、反応生成物のエッチングが始まるまでの時間よりも長く、ゲート絶縁膜のエッチングが始まるまでの時間よりも短く設定される。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 0 7 7 6 6 4
受付番号	5 0 1 0 0 3 8 7 4 9 9
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 3 年 3 月 2 3 日

### <認定情報・付加情報>

#### 【特許出願人】

【識別番号】	000006013
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号
【氏名又は名称】	三菱電機株式会社

#### 【代理人】

申請人	
【識別番号】	100064746
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 1 番 2 9 号 住友 銀行南森町ビル 深見特許事務所
【氏名又は名称】	深見 久郎

#### 【選任した代理人】

【識別番号】	100085132
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 1 番 2 9 号 住友 銀行南森町ビル 深見特許事務所
【氏名又は名称】	森田 俊雄

#### 【選任した代理人】

【識別番号】	100091409
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区南森町 2 - 1 - 2 9 住友銀行 南森町ビル 深見特許事務所
【氏名又は名称】	伊藤 英彦

#### 【選任した代理人】

【識別番号】	100096781
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区南森町 2 - 1 - 2 9 住友銀行 南森町ビル 深見特許事務所
【氏名又は名称】	堀井 豊

#### 【選任した代理人】

【識別番号】	100096792
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区南森町 2 - 1 - 2 9 住友銀行 南森町ビル 深見特許事務所

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】 森下 八郎

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006013]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号  
氏 名 三菱電機株式会社